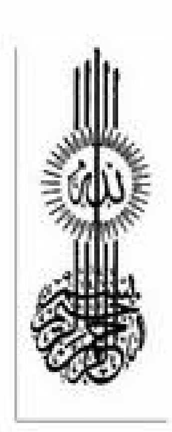
قوانين الكون الأربعة

FOUR LAWS THAT DRIVE THE UNIVERSE



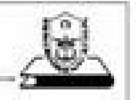




قوانين الكون الأربعة

FOUR LAWS THAT DRIVE THE UNIVERSE

Peter Atkins



النشر العلمي والمطابع - جامعة الملك سعود

ص ب ٦٨٩٥٣ - الرياض ١١٥٣٧ - المملكة العربية السعودية

هذه ترجمة عربية مصرح بها من مركز الترجمة بالجامعة لكتاب:

Four Laws that Drive the Universe
By: Peter Atkins

ديوي ٥٤٠   ١٤٣١/٢٠٩١



مقدمة المترجم

حينما أعلنت مطبوعات جامعة أكسفورد سنة ٢٠٠٧م عن قرب ظهور هذا الكتاب في الأسواق معطية نبذة عنه، سعيت عبر جامعة الملك سعود لنيل حق ترجمته إلى اللغة العربية. وقد تحقق لنا ذلك. فمما لا يخفى على الكيميائيين وزملائهم الفيزيائيين والمهندسين أن الثيرموديناميك الكيميائي يعد الأساس الأهم الذي تقوم عليه وتبنى مختلف فروع هذه العلوم وتطبيقاتها.

غير أن الكثير من أصحاب هذه التخصصات يجدون شيئاً من الصعوبة والغموض الذي يكتنف موضوعات هذا العلم. والسبب وراء ذلك هو المقدار الضخم من الرياضيات الذي ينبغي توظيفه في معظم أو حتى كل تفاصيله. ومن المسلم به أن ارتباط هذا العلم بحياة الإنسان الفكرية والاجتماعية هو ارتباط مباشر ومحسوس. ولذلك بات من المفيد وجود وسيلة أخرى لا تستند إلى الرياضيات لبسط هذا العلم وإيضاح ارتباطه بحياة الإنسان.

وفي الحقيقة لم تكن هذه هي المحاولة الأولى، فقد قام بشيء من هذا القبيل الفيزيائي الألماني ماكس بلانك منذ عقود طويلة في كتابه الذي يحمل عنوان "رسالة في الثيرموديناميك" الذي أعادت شركة منشورات دوفر في الولايات المتحدة الأمريكية سنة ١٩٤٥م طبع ترجمته إلى الإنجليزية، تلك الترجمة التي قام بها ألكساندر أوغ Alexander Ogg أستاذ الفيزياء في جامعة كيب تاون بجنوب أفريقيا سنة ١٩٢٦م وذلك عن طبعة الكتاب السابعة باللغة الألمانية التي نشرت سنة ١٩٢٢م. إلا أن عهد هذا الكتاب والتغيرات والتبدلات التي طرأت على هذا العلم، وإن كانت في أغلبها شكلية، طمرت كتاب بلانك حتى إنك لا تكاد تجد له ذكراً إلا فيما ندر.

ولا يسعني في هذه المقدمة سوى الاعتراف بأن الترجمة لم تكن لتتحقق بالصورة التي هي عليها الآن إلا بفضل الله ثم بالدعم الذي لقيته من الكثيرين الذين يتوجب علي شكرهم. فلقد هب الصديق أحمد الخاكي في مدينة لندن لمساعدتي على اقتناء الكتاب فور نزوله السوق لتمكيني من الاطلاع عليه ومن ثم المبادرة في تقديمه إلى المركز فأشكره على ذلك، كما أشكر مركز الترجمة في جامعة الملك سعود ممثلاً برئيسه الأستاذ الدكتور محمود بن أحمد سليم الذين مشني على حرصه على نيل حق ترجمة هذا الكتاب، وكذلك الزملاء في قسم الكيمياء الذين شجعوني على هذا العمل، وأخص بالذكر الأستاذ الدكتور عبد الله بن محمد المعيوف. كما ينبغي علي شكر الأصدقاء والزملاء الدكتور عبداللطيف الغيث، والدكتور جمال الشرقاوي، والدكتور بدر البسام، الذين كثيراً ما لجأت إليهم للمناقشة بغية الوصول إلى أفضل فهم لبعض من الآراء التي طرحها المؤلف، الذي لا يسعني غير الاقتداء به لأقول إن ما تتضمنه الترجمة من محاسن يعود لكل هذه النقاشات، أما مساوئها فمرده بالتأكيد إليّ. كما أشكر أخي وزميلي في قسم الكيمياء الأستاذ حسن ضبان، وذلك لما قدمه من مساعدة وجهد في عملية إخراج الكتاب ليكون بالصورة التي بين أيديكم.

أما بالنسبة لعنوان الكتاب فهو بلغته الأصلية:

"FOUR LAWS THAT DRIVE THE UNIVERSE"

وقد كان مزمعاً أن يكون باللغة العربية:

"القوانين الأربعة التي تسير الكون"

ولكن المجلس العلمي بجامعة الملك سعود رأى، مشكوراً، إعادة النظر في ذلك، الأمر الذي حدا بمركز الترجمة في الجامعة، مشكوراً أيضاً، أن يجعله:

"قوانين الكون الأربعة"

وهو الذي يظهر به الكتاب الآن، ولعله الأقرب إلى الصواب، أو الأنسب.

أرجو من الله أن أكون قد وفقت في تقديم ما يفيد الكيميائيين والزملاء في التخصصات الأخرى، ولله الحمد من قبل ومن بعد.

مقدمة المؤلف

هناك عدد ضئيل من القوانين الاستثنائية لا تتعدى حفنة باليد من بين مئات القوانين التي تصف الكون. هذه هي قوانين الثيرموديناميك التي تلخص خواص الطاقة وتحولاتها من شكل لآخر. ولقد ترددت في تضمين كلمة "ثيرموديناميك" في عنوان هذا الكتاب، الذي لا يعدو عن أن يكون إلا مقدمة موجزة عن الطاقة، وهي المظهر الأخاذ واللامحدود الأهمية من بين مكونات الطبيعة. وقد حداني للتردد ما كنت آمله في أنك ستقرأ حول الموضوع إلى هذا الحد على الأقل، فكلمة "ثيرموديناميك" لن توحي بأن القراءة ستكون خفيفة الظل. وبالتأكيد لا يمكنني الادعاء أنها ستكون كذلك. وفي الوقت الذي تنجز فيه قراءة هذا الكتاب الصغير بعقل غدا أكثر قوة وثراءً، فستكون قد حزت على فهم أعمق لدور الطاقة في العالم. باختصار، ستكون قد عرفت ما الذي يسيِّر الكون.

لا تظن أن مفاهيم علم الثيرموديناميك تنحصر في الآلات البخارية فحسب: بل إن دورها موجود تقريباً في كل شيء. ولا شك أن هذه المفاهيم قد بزغت إبّان القرن التاسع عشر حينما كان البخار يمثل الموضوع الأكثر إثارة في تلك الأيام، إلا أنه ما أن تمت صياغة قوانين علم الثيرموديناميك وكشفت تفرعاته حتى بدا واضحاً أن الموضوع سيمس مدى واسعاً للغاية من الظواهر، بدءاً بكفاءة المحركات والمضخات الحرارية وعمليات التبريد مروراً بالكيمياء، ووصولاً إلى عمليات الحياة. وسنبحر عبر هذه الظواهر فيما يلي من صفحات.

تتضمن حفنة اليد هذه أربعة قوانين، يبدأ ترقيمها، بشكل غير مناسب، بالصفر وينتهي بالرقم ثلاثة. يقدم أول اثنين منها (القانون الصفري والقانون الأول) خاصيتين

مألوفتين ولكن مبهمتان، وهما درجة الحرارة والطاقة. ويقدم ثالث الأربعة (القانون الثاني) ما يراه الكثير أنها الخاصية الأكثر تحيراً، وهي الإنتروبي، والتي آمل أن أبيّن أنها أسهل استيعاباً من خاصيتي درجة الحرارة والطاقة اللتين تبدوان مألوفتين بشكل أكبر. يعدّ القانون الثاني واحداً من بين القوانين العظمى للعلوم على مدى التاريخ، وذلك لأنه يوضح لنا لماذا يحدث أيّ شيء، نعم أيّ شيء، كتبريد جسم ساخن أو حتى تكوين فكرة. أما رابع هذه القوانين (القانون الثالث) فدوره أكثر ما يكون تقنياً (technical)، غير أنه يكمل بُنية الموضوع ويُفعّل تطبيقاته وفي الوقت نفسه يحول دونها. ومع أن القانون الثالث يؤسس لحاجز يمنعنا من ملامسة درجة حرارة الصفر المطلق، أي من أن نكون ذوي برودة مطلقة، فسنرى أنه تم إحراز صورة مرآة عجيبة وشاذة لعالم يقطن تحت الصفر.

لقد نما علم الثيرموديناميك من المشاهدات الواقعة على الأجسام المحسوسة للمادة – محسوسةً على درجة كتلك التي للآلات البخارية في بعض الحالات –، ثم تم تأسيسه بدلالة الذرات والجزيئات، وذلك قبل أن يصبح الكثير من العلماء متأكدين من أن الذرات هي أكثر من مجرد آلات حاسبة. غير أن تفسير المشاهدات التي تحسّسها بحواسنا البسيطة عبر طريقة أخرى غير قابلة للقياس الحسي، وذلك بدلالة الذرات والجزيئات لهو مصدر إثراء للموضوع برمّته. وفي هذا الصدد سنأخذ بالحسبان السمات المعتمدة على المشاهدة لكل قانون على حدة، ثم نغوص تحت السطح المحسوس للمادة لنكتشف الضوء الذي يبزغ لنا من تفسير القوانين بدلالة المفاهيم ذات العلاقة بكنه الذرات.

خلاصة الأمر وقبل أن تشمر عن ساعديك وتبدأ بمشروع العمل لفهم طرق عمل هذا الكون، يتوجب عليّ أن أشكر سير جون رولنسون لتعليقاته المفصلة على مسودتين من مخطوطة الكتاب: لقد كانت نصائحه الرشيدة معينة للغاية، وإن بقيت بعض الأخطاء عالقة فمردها دون ريب يعود إلى حيث اختلفت وإياه.

المحتويات

الفصل الأول

القانون الصفري: مفهوم درجة الحرارة
The Zeroth Law: The Concept of Temperature

جاءت فكرة القانون الصفري متأخرة بعض الشيء. فمع أنه كان معروفاً منذ زمن طويل أن وجود هذا القانون ضروريٌ من أجل البناء المنطقي للثيرموديناميك، إلا أنه لم يكرم باسم ولا برقم إلا في مطلع القرن العشرين، أي في الفترة التي كان عندها قد تأسّس كل من القانون الأول والقانون الثاني، وأصبح من غير الممكن إعادة الترقيم. وكما سيتضح فإن كل قانون منها يقدم الأساس العملي لإظهار خاصية ثيرموديناميكية. إن القانون الصفري هو الذي بيّن ويحدّد الأساس لمعنى الخاصية التي لربما تكون الأكثر شيوعاً، ولكن في الحقيقة الأكثر غموضاً من غيرها وهي: درجة الحرارة.

وعلم الثيرموديناميك، كغيره من العلوم، يأخذ المصطلحات والكلمات المستعملة في حياتنا اليومية ويحلو للبعض القول إنه يختطفها، ثم يقوم بتهذيبها وجعلها ذات معنى خاصاً به محدداً بطريقة لا لبس فيها. وسنرى هذا الأمر يحدث خلال هذه المقدمة للثيرموديناميك. إنه يبدأ من لحظة دخولنا إلى هذا العلم. ففي الثيرموديناميك، يسمى الجزء من الكون الذي يكون في مركز اهتمامنا النظام system. والنظام قد يكون قطعة حديد أو كأس ماء أو آلة أو جسم إنسان. بل قد يكون جزءاً محدداً من أي من هذه الأشياء. أما الجزء المتبقي من الكون، أي كل الكون منقوصاً منه النظام، فيسمى المحيط surroundings. فالمحيط إذاً هو المكان الذي نقف فيه لنعمل مشاهداتنا على النظام

واستشاجاتنا لخواصه. وكثيراً ما يكون المحيط مجرد حمام من الماء عند درجة حرارة ثابتة، غير أن محيطاً كهذا هو تقريب متحكم به كثيراً إذا ما قورن بالمحيط الحقيقي، أي بقية الكون. وهكذا نجد أن النظام ومحيطه يشكلان معاً ما يسمى *الكون universe*. إنه وفي الوقت الذي تعني فيه كلمة الكون بالنسبة لنا *كل شيء*، فإنها قد لا تعني لأحد الثيرموديناميكيين غير كأس ماء (هو *النظام*) مغمور في حمام مائي (هو *المحيط*).

يعرف النظام بحدوده التي تفصل بينه وبين محيطه. فإذا كان بالإمكان إضافة مادة إلى النظام أو أخذ مادة منه، أي إذا كان النظام قادراً على أن يتبادل المادة مع محيطه، فإن النظام يوصف بأنه *مفتوح open*. الجردل، أو بعبارة ألطف الكأس المفتوح، مثال لذلك، كوننا نستطيع ببساطة سكب المادة منه أو فيه. أما إذا كانت حدود النظام منيعة، بمعنى أنها غير منفذة للمادة، فإن النظام يوصف بأنه *مغلق closed*. تعد القارورة المغلقة بإحكام مثالاً لذلك. ولكن لو كانت حدود النظام منيعة إزاء كل شيء، بمعنى بقاء النظام على حالته دون تغير، بغض النظر عن أي شيء يحدث في محيطه، فإن النظام يوصف بأنه *معزول isolated*. ويعد الدورق الفرغ المغلق بإحكام مثالاً قريباً جداً على ذلك[*].

تعتمد خواص النظام على الظروف السائدة. فعلى سبيل المثال، يعتمد ضغط الغاز على حجم الحيز الذي يشغله، ويمكن لنا أن نلاحظ أثر تغير الحجم على الضغط لو كانت جدران النظام مرنة. من الأفضل التفكير بـ "الجدار المرن" على أنه يعني أن كل جدران النظام قاسية وفي كل الاتجاهات عدا جزء أو قطعة محددة من هذه الجدران تكون هي الوحيدة المرنة أي القادرة على التحرك نحو الداخل والخارج، وعادة ما

---

[*] [illegible]

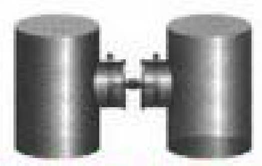
تسمى *المكبس* piston. وكذلك تحيل مضخة الهواء المستخدمة لنفخ إطارات الدراجات الهوائية حينما تسد فتحتها بإصبعك.

تقسم الخواص إلى قسمين: *الخواص الشاملة* extensive properties ، وهي التي تعتمد قيمتها العددية على كمية المادة الموجودة في النظام ، بمعنى أنها تعتمد على *مدى* extent هذه المادة. ويمكن القول بأن كتلة النظام هي خاصية شاملة ، وكذلك حجمه. ولذلك فكيلوغرامان من الحديد يشغلان ضعف الحجم الذي يشغله كيلوغرام واحد من الحديد. أما القسم الثاني من الخواص فهو *الخواص المركزة (أو المكثفة)* intensive properties ، وهي الخواص التي لا تعتمد قيمتها العددية على كمية المادة الموجودة في النظام ، بمعنى أنها مستقلة عنها. ويمكن اعتبار درجة الحرارة (مهما كانت قيمتها) ، والكثافة مثالين لهذه الخواص المركزة. فدرجة حرارة عينة ماء مأخوذة من خزان ماء ساخن حرك جيداً هي نفسها بغض النظر عن كمية الماء المأخوذة. وكذلك الأمر فإن كثافة الحديد هي 8.9 g cm^{-3} سواء كان الحديد الذي لدينا كيلوغراماً واحداً أو كيلوغرامين. وسنواجه العديد من الأمثلة لكلا النوعين خلال مسيرتنا في هذا الكتاب ، ومن المعين المحافظة على معرفة الفرق بينهما.

بعد هذه التعريفات الضبابية ، سنلجأ الآن لاستخدام مكبس - أي قطعة معينة قابلة للحركة ضمن حدود النظام - بغية تقديم مفهوم هام يكون أساساً تعتمد عليه لتقديم أحجية أو لغز درجة الحرارة والقانون الصفري نفسه.

افترض أن لدينا نظامين مغلقين لكل منهما مكبس في أحد جوانبه ، وكل مكبس مُثبت في موضعه بمشبك يمكننا من جعل الإناء غير مرن ، أي غير قابل للتمدد أو الانكماش (الشكل رقم ١.١). والمكبسان موصولان ببعضهما بعضاً بواسطة قضيب صلب ، بحيث إذا تحرك أحدهما نحو الخارج تحرك الآخر نحو الداخل. إذا أزلنا المشبكين من مكانيهما وعمل المكبس الأيسر على دفع المكبس الأيمن إلى داخل الإناء الأيمن فسنستنتج أن الضغط إلى اليسار كان أعلى من الضغط إلى اليمين حتى ولو لم نكن قد قسنا الضغطين

مباشرة. ولو كان الذي قد فاز في المعركة المكبس الأيمن لاستنتجنا أن الضغط إلى اليمين كان هو الأعلى. ولو انتهت عملية نزع المشبكين بعدم التحرك في أي من الاتجاهين لاستنتجنا أن الضغطين كانا متساويين. إن التعبير الفني الذي يطلق على الظرف الناتج عن تساوي الضغطين هو *التوازن الميكانيكي* ***mechanical equilibrium***. وبالنسبة لعلماء الثيرموديناميك، يغدو عدم حدوث أيّ شيء أمراً مدهشاً أو على الأقل شيقاً، وسنرى أن أهمية هذا الظرف المحقق للتوازن تنمو كلما تقدمنا في معرفة القوانين.



[illegible]

نحتاج إلى مظهر آخر للتوازن الميكانيكي: نعم سيبدو هذا المظهر بديهياً هنا، ولكنه هو الذي يؤسس للتماثل الذي سنحتاج إليه عند تقديم مفهوم درجة الحرارة. افترض وجود نظامين A وB أصبحا في حالة توازن ميكانيكي بعدما نزعنا مشبكيهما، أي أن ضغطيهما أصبحا متساويين. افترض الآن أننا فصلنا النظام A عن النظام B ووصلناه بنظام ثالث هو C مجهزاً هو الآخر بمكبس، وأننا لم نلحظ حدوث تغير: سنستنتج أنهما في حالة توازن ميكانيكي وبمقدورنا أن نواصل الاستنتاج أن ضغطيهما متساويان. افترض الآن أننا فصلنا النظام C عن النظام A ووصلناه بالنظام B، فإننا سنكون على يقين وبدون إتمام التجربة بأن ما سيحدث هو لا شيء. إن تساوي A مع B

ومع C في الضغط يجعلنا متأكدين من تساوي B مع C في الضغط أيضاً، وأن الضغط هو مؤشر عام universal نستدل بواسطته على التوازن الميكانيكي.

الآن ننتقل من الميكانيكا إلى الثيرموديناميك وعالم القانون الصفري. افترض أن للنظام A جدراناً معدنية قاسية، وكذلك الأمر بالنسبة للنظام B. حينما نجعل النظامين في حالة تماس، فإنه قد يطرأ عليهما شيء من التغير الفيزيائي، كأن يتغير ضغطاهما أو قد نرى، من خلال ثقب، تغيراً في اللون. إننا نعبر عن ذلك بقولنا حسب كلامنا اليومي "إن الحرارة قد انسابت من أحد النظامين إلى الآخر" ومن ثم حدث تغير خواصهما. لا تتخيل مع هذا أننا نعرف الآن ما هي الحرارة: فهذا السر الغامض هو شأن القانون الأول، ونحن بعد لسنا حتى عند القانون الصفري.

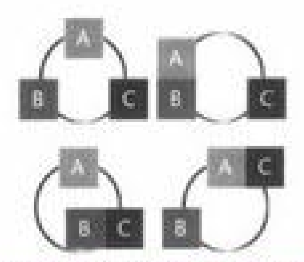
حتى ولو أن النظامين مصنوعان من معدن فإن الحالة قد تكون عدم حدوث تغيرات عند تماسهما، وعندئذ نقول إنهما في حالة *توازن حراري thermal equilibrium*. خذ بالاعتبار الآن ثلاثة أنظمة (الشكل رقم ١.٢)، تماماً مثلما كنا تحدثت عن حالة التوازن الميكانيكي. لقد ثبت أنه إذا وضع النظام A في حالة تماس مع النظام B ووجد أنهما في حالة توازن حراري، وكذلك إذا وضع النظام B في حالة تماس مع النظام C ووجد أنهما في حالة توازن حراري أيضاً، فإنه تبعاً لذلك إذا وضع النظام C في حالة تماس مع النظام A فستجد دائماً أنهما في حالة توازن حراري. هذه النتيجة التي يجوز لنا وصفها بأنها "غير ذات بال" هي في الواقع المحتوى الأساسي *للقانون الصفري للثيرموديناميك الكيميائي the zeroth law of chemichal thermodynamics*:

إذا كان A في حالة توازن حراري مع B، وB في حالة توازن حراري
مع C فإن C سيكون في حالة توازن حراري مع A.

يدل القانون الصفري ضمنياً على أنه مثلما أن الضغط هو خاصية فيزيائية نستطيع بواسطتها معرفة متى ستكون الأنظمة، بغض النظر عن تركيبها وكميتها، في

حالة توازن ميكانيكي عند تماسها، فإن ثمة خاصية فيزيائية أخرى موجودة نستطيع بواسطتها معرفة متى ستكون الأنظمة، وبغض النظر أيضاً عن تركيبها وكميتها، عند تماسها في حالة توازن حراري. نسمي هذه الخاصية: **درجة الحرارة *temperature***[*].

بمقدورنا الآن تلخيص العبارة الخاصة بالتوازن الحراري فيما بين الأنظمة الثلاثة ببساطة، وذلك بالقول: **أن جميعها متساوية في درجة الحرارة.** إننا وحتى الآن لا ندعي أننا نعرف ما هي درجة الحرارة، فكل ما نقوم به مجرد إدراك إن القانون الصفري يشير إلى وجود معيار للتوازن الحراري: **إذا تساوت درجتا حرارة نظامين، فإنهما سيكونان متوازنين حرارياً متى جعلا متماسين من خلال جدران موصّلة، وستنتاب الشاهد لهما الدهشة لعدم حدوث شيء.**



[illegible]

---

[*] [illegible] temperature [illegible] the degree of heat [illegible] the degree of hotness or coldness [illegible] the degree of heat [illegible] temperature [illegible]

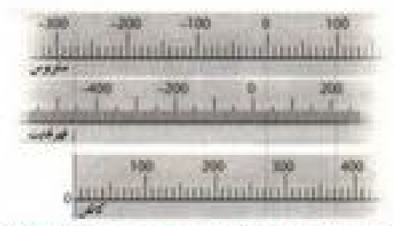
نستطيع الآن إثراء حصيلة المفردات الثيرموديناميكية باثنتين أخريين. الأولى هي مفردة: *الجدار الدياثيرمي، أو الجدار المُنفذ للحرارة diathermic wall*. الجدار المنفذ للحرارة هو الذي يكون ثابتاً ويسمح بحدوث تغير في الحالة حينما يسمح النظامين مغلقين بالتماس. يوصف ذلك بلغة الفصل الثاني القادم بأنه يسمح بمرور الحرارة. إن كلمة دياثيرم مشتقة من كلمتين يونانيتين، الأولى ديا: وتعني "عبر"، والثانية ثيرم: وتعني "حرارة". الحالات المعتادة للجدران الدياثيرمية (المنفذة للحرارة) هي المعدنية، ولكن أي مادة أخرى موصلة للحرارة ستقوم بنفس العمل. تعد القدور أواني دياثيرمية تسمح بعبور الحرارة. إن عدم حدوث تغير لدليل على إما تساوي درجتا الحرارة، وإما - إن كنا نعرف أنهما مختلفتان - أن الجدران ليست دياثيرمية، أي غير منفذة للحرارة. يوصف هذا النوع من الجدران بأنه *adiabatic، أي جدار أدياباتي* أو حسب الترجمة العربية جدار مكظوم. ونستطيع أن نتوقع أن الجدران أدياباتية متى ما كانت عازلة للحرارة، مثل الدورق المفرغ، أو إذا كان النظام محاطاً بإسفنج البولي ستايرين.

القانون الصفري هو أساس وجود الثيرمومتر (ميزان الحرارة)، أي الجهاز الذي نقيس به درجة الحرارة. الثيرمومتر هو حالة خاصة للنظام B الذي تحدثنا عنه سابقاً. هو نظام له خاصية يمكن له أن يتغير إذا ما وضع في حالة تماس مع نظام ذي جدران منفذة للحرارة (دياثيرمية). تستفيد الثيرمومترات النموذجية من خاصية التمدد الحراري للزئبق أو من خاصية التغير في الخواص الكهربائية للمواد بتغير درجة الحرارة. ومن ثم فإنه إذا كان لدينا النظام B (وهو الثيرمومتر) وجعلناه في حالة تماس حراري مع النظام A ولم يحدث نتيجة لذلك أيّ تغير للثيرمومتر، ثم جعلنا الثيرمومتر في حالة تماس مع النظام C ولم يحدث له أيضاً أيّ تغير، فإنه بمقدورنا أن نقرر أن النظامين A وC لهما درجة الحرارة نفسها.

توجد عدة تدريجات لدرجة الحرارة، أما كيفية إيجاد كل منها فتعد أصلاً من الحقول الخاصة بالقانون الثاني (انظر الفصل الثالث). ولكن، حتى ولو كان ذلك ممكناً، سيكون من الصعب عدم الرجوع إلى هذه التدريجات إلا بعد الفصل الثالث، خاصة وأن الجميع يعرفون تدريج سلزيوس (التدريج المئوي) وتدريج فهرنهايت. صمم الفلكي السويدي أندرز سلزيوس Andres Celsius، المولود سنة ١٧٠١م والمتوفى سنة ١٧٤٤م، والذي سمي التدريج المذكور سابقاً باسمه، تدريجاً يتجمد فيه الماء عند 100°C ويغلي عند 0°C، وهو المعاكس للصورة الراهنة من تدريجه (0°C و100°C على التوالي). أما الألماني دانيال فهرنهايت Daniel Fahrenheit، المولود سنة ١٦٨٦م والمتوفى سنة ١٧٣٦م، فهو أول من استعمل الزئبق في ثيرمومتر: ولقد وضع الدرجة 0° لأدنى درجة حرارة تمكّن من الوصول من خلالها لخليط من الملح والثلج والماء، ووضع الدرجة 100° لدرجة حرارة جسمه هو شخصياً. وحسب هذا التدريج يتجمد الماء عند 32°F ويغلي عند 212°F (الشكل رقم ١,٣).

كانت الفائدة المؤقتة لتدريج فهرنهايت، إبان ذلك الزمن البدائي من الناحية التكنولوجية، هي أن الحاجة إلى قيم سالبة كانت نادرة. ومع هذا وكما سنرى فهناك درجة حرارة صفر مطلق، أي صفرٌ لا يمكن تخطيه، حيث لا معنى للقيم السالبة إلا في حالة شكلية معينة، ليست تلك التي تعتمد على تقنية ذلك الزمن (انظر الفصل الخامس). ولذلك فمن الطبيعي أن تقيس درجات الحرارة بجعل الصفر 0 عند أدنى صفر تكون المحافظة عليه ممكنة، والوصول إليه ممكن هو الآخر، وأن نشير إلى أن هذه الدرجة هي *درجة الحرارة الثيرموديناميكية* ***thermodynamic temperature***. يرمز لدرجة الحرارة الثيرموديناميكية بالحرف T، وفي هذا الكتاب أينما ورد هذا الرمز فإنه يعني درجة الحرارة المطلقة، حيث إن $T = 0$ تعني أدنى درجة حرارة ممكنة. إن أكثر تدريجات درجة الحرارة الثيرموديناميكية شيوعاً هو *تدريج كالفن* ***Kelvin scale***، الذي يستعمل

درجات لها نفس مقاس درجات سلزيوس، وتسمى باسم درجات كالفن ("kelvin") ويرمز لها بالرمز K. حيث يتجمد الماء على هذا التدريج عند 273 K (أي فوق الصفر المطلق بعدد من الدرجات يساوي 273 درجة بمقاس درجات سلزيوس، ولا تستخدم في تدريج كالفن إشارة الدرجة التي يرمز لها بدائرة صغيرة مرتفعة، °)، ويغلي عند 373 K. ويمكن بطريقة أخرى القول إن الصفر المطلق يقع عند 273°C-. في أحيان أخرى قد يصادفك *تدريج رانكين Rankine scale*، وفيه يعبر عن الدرجات المطلقة بدرجات لها نفس مقاس درجات فهرنهايت.



سأقوم في كل فصل من الفصول الثلاثة الأولى بتقديم خاصية من زاوية نظر مراقب خارجي. ثم سأثري فهمنا بتبيين كيف أن الخاصية تغدو جلية عبر التفكير فيما يجري *داخل النظام*. الحديث عن "داخل" النظام، أي تركيبه بدلالة الذرات والجزيئات، هو أمر دخيل أو غريب بالنسبة للثيرموديناميك التقليدي (الكلاسيكي)، ولكنه يضيف فهماً أعمق، والفهم هو مغزى العلوم.

الثيرموديناميك (التقليدي) الكلاسيكي هو ذلك الجزء من الثيرموديناميك الذي انبثق إبان القرن التاسع عشر قبل أن يقتنع أحد بشكل كامل بحقيقة الذرات، حيث كانوا يهتمون بالعلاقات القائمة بين الخواص الكلية bulk properties، أي خواص الجسم المحسوس بالحواس البشرية. وبإمكانك ممارسة الثيرموديناميك الكيميائي فهماً وتعاملاً حتى ولو كنت لا تصدق بوجود الذرات. وفي نهاية القرن التاسع عشر، أي حينما غدت الذرات حقيقة مسلماً بها نشأت صورة جديدة للثيرموديناميك هي الثيرموديناميك الإحصائي statistical thermodynamics، والذي سعى إلى معرفة الخواص الكلية للمادة بدلالة ذراتها المكونة لها. وتدل كلمة "إحصائي" الموجودة في هذا الاسم، أي في "الثيرموديناميك الإحصائي"، على حقيقة أنه عند دراسة الخاصية الكلية فإننا لسنا بحاجة لأن نفكر بسلوك كل ذرة من الذرات على حدة، بل أننا بحاجة إلى التفكير بمعدل سلوك عدد هائل من الذرات. فمثلاً ينشأ ضغط الغاز بفعل اصطدامات جزيئاته بجدران الإناء الموجودة فيه، ومع هذا فهمنا وقياسنا للضغط لا يستدعي حساب مساهمة كل جزيء على حدة: يكفينا أن نعرف معدل وابل اصطدامات كل الجزيئات بالجدران. باختصار، فإنه في الوقت الذي يتعامل فيه الديناميك dynamics مع سلوك كل جسم على انفراد فإن الثيرموديناميك thermodynamics يتعامل مع معدل سلوك العدد الكلي من الأجسام.

والمفهوم الأساسي في علم الثيرموديناميك الإحصائي الذي يعنينا في هذا الفصل هو معادلة استنبطها لادويغ بولتزمان Ludwig Boltzmann، المولود سنة ١٨٤٤م والمتوفى سنة ١٩٠٦م، قرب نهاية القرن التاسع عشر. كان ذلك قبل إقدامه على الانتحار بفترة وجيزة، والذي كان من أسبابه معارضة لأفكاره لم يطقها ويتحملها من زملائه الذين كانوا غير مقتنعين بوجود الذرات. ومثل ما قدم القانون الصفري مفهوم درجة الحرارة انطلاقاً من الخواص الكلية للمادة، فإن ما استنبطه بولتزمان قد قدم نفس المفهوم انطلاقاً من وجهة نظر الذرات، بل وأعطاه معنى درجة الحرارة.

ولفهم طبيعة معادلة بولتزمان، فإننا بحاجة إلى معرفة أن الذرة يمكن أن توجد بطاقات محددة فقط، ومع أن هذا هو مجال علم ميكانيكيا الكم، إلا أننا لسنا بحاجة لأي من تفاصيل هذا العلم، عدا هذه النتيجة (الذرة لا توجد إلا بطاقات محددة). عند درجة حرارية معينة - من المنظور الكلي - فإن تجمعاً لعدد كبير من الذرات سيتضمن بعضاً من الذرات عند أدنى حالة طاقة (حالة الخمود ground state)، وبعضاً آخراً عند حالة من طاقة أعلى، وهكذا تباعاً، مع تناقص في الأعداد ذات الطاقات الأعلى فالأعلى. وحينما تستقر أعداد الذرات لكل حالة من حالات الطاقة عند مقادير محددة، حيث يقال إنها وصلت إلى ما يعرف باسم تعدادات السكان عند "التوازن"، أي أعداد الذرات عند التوازن لكل حالة طاقة equilibrium populations، مثلاً، ومع أن الذرات تستمر في القفز فيما بين المستويات، فإن عدد الذرات الخاص بكل حالة من من حالات الطاقة يبقى ثابتاً دون تغير. ولقد تبين أن هذه التعدادات يمكن حسابها من معرفة طاقات الحالات، ومن معرفة معامل وحيد يرمز له بالرمز β، (بيتا).

وتوجد طريقة أخرى للتفكير بهذه المسألة، وهي التفكير بمجموعة أرفف مثبتة في جدار على ارتفاعات مختلفة، حيث تمثل الأرفف الحالات المسموح بها، وتمثل الارتفاعات كميات الطاقة المسموحة بأن تكون عليها هذه الحالات. وتجدر الإشارة إلى أن طبيعة هذه الطاقات ليست مهمة: فقد تكون انعكاساً لحركات انتقالية أو دورانية أو اهتزازية للجزيئات. ثم سنفكر بقذف كرات (تمثل الجزيئات) نحو الأرفف، ثم نحدد أين حطت هذه الكرات. سيتبين لنا أن التوزيع الأكثر احتمالاً للسكان population، (أي لعدد الكرات الذي حط فوق كل رف) لعدد كبير من عمليات القذف، يمكن التعبير عنه بدلالة ذلك العامل المفرد β.

يسمى التوزيع الدقيق والمحكم للجزيئات على مستويات الطاقة المسموح بها، أو الكرات فوق الأرفف، *توزيع بولتزمان* *Boltzmann distribution*، ونظراً للأهمية

القصوى لهذا التوزيع فإن الأمر يستدعي معرفة صيغته. ولتبسيط المهمة سنعبر عن هذا التوزيع بدلالة نسبة تعداد الجسيمات التي تقطن أوتتخذ حالة معينة، ولهذه الحالة ذات طاقة قدرها E، إلى تعداد الجسيمات التي تقطن أو تتخذ حالة الخمود ذات الطاقة صفر 0:

$$\text{Population of state of energy E/Population of state of energy 0} = e^{-\beta E}$$

وهكذا نرى أن تعداد الجسيمات يتناقص بشكل أُسّي مع ازدياد طاقة الحالة: أي توجد في الأرفف العلوية كرات أقل مما هو موجود في السفلية. كما نرى أنه كلما ازدادت قيمة العامل β، كلما نقص تعداد الجسيمات في المستوى المعني وأخذت الكرات تهبط نحو الأرفف الأقل في الطاقة. وبذلك فإنها تحافظ على توزيعها الأسي ولكن تعدادها يأخذ بالتلاشي بشكل متزايد بزيادة الطاقة.

وعند استعمال توزيع بولتزمان لحساب خواص تجمع من الجزيئات، كحساب ضغط عينة غازية، فإنه قد تبين إمكانية إنجاز ذلك بمعكوس درجة الحرارة المطلقة، وعلى وجه الخصوص $\beta = 1/kT$، حيث k هو ثابت بولتزمان Boltzmann constant. وبجعل β على نفس مقياس درجة الحرارة المطلقة فإن قيمة k ستكون $k = 1.38 \times 10^{-23}\ J\ K^{-1}$.

والنقطة التي ينبغي تذكرها هنا هي أنه وبسبب التناسب العكسي بين درجة الحرارة و β فإنه كلما ارتفعت درجة الحرارة انخفضت β والعكس صحيح [٧].

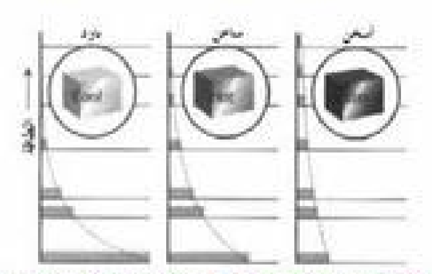
ثمة عدد من النقاط تستحق أن تؤخذ بالحسبان:

أولاً: إن الأهمية الكبرى لتوزيع بولتزمان تكمن في أنه يكشف مدى الأهمية الجزيئية لدرجة الحرارة، فدرجة الحرارة هي المؤشر الذي ينبئنا عن التوزيع الأكثر

---

(٧) [illegible] J = 1 kg m² s⁻² [illegible]
[illegible]

احتمالاً لتعدادات الجزيئات على حالات الطاقة الموجودة لنظام في حالة توازن. فحينما تكون درجة الحرارة مرتفعة (قيمة β منخفضة) فإن حالات الطاقة المشغولة بأعداد كبيرة من الجسيمات تكون كثيرة، وحينما تكون منخفضة (قيمة β مرتفعة)، فإن حالات الطاقة المشغولة بأعداد يعتد بها هي فقط تلك القريبة من حالة الخمود (الشكل رقم ٤.١). وبغض النظر عن الأعداد الفعلية للتعدادات، فإنها وبلا تفاوت تخضع لتوزيع أُسّيّ من النوع الذي تعطيه لنا معادلة بولتزمان. أما بدلالة كراتنا وأرففنا فإن درجة الحرارة المنخفضة (β المرتفعة)، تعني أن رمينا للكرات نحو الأرفف ضعيف بحيث لا يتيح لها أن تصل وتشغل إلا تلك الحالات السفلية، في حين تعني درجة الحرارة المرتفعة (β المنخفضة) أن رمينا للكرات نحوها قوي بما يتيح لها أن تصل وتشغل حتى تلك الأرفف العلوية. وبهذا يمكن القول إن درجة الحرارة لا تعدو عن أن تكون معياراً يخص التعدادات النسبية للجزيئات في مستويات الطاقة لنظام في حالة توازن.



ثانياً: يُعد العامل β معياراً طبيعياً للتعبير عن درجة الحرارة، إنه طبيعي أكثر من درجة الحرارة T نفسها. ولذلك، ففي الوقت الذي سنرى فيه أن درجة حرارة الصفر المطلق (T = 0) لا يمكن الوصول إليها، أو المحافظة عليها، من خلال عدد محدود من الخطوات، وهو أمر قد يكون محيّراً، فإن ما هو مفاجيء، وبدرجة أقل بكثير من ذلك، هو أن قيمة لا نهائية للمعامل β (أي قيمتها عند الصفر المطلق) لا يمكن الوصول إليها أو المحافظة عليها من خلال عدد محدود من الخطوات. ولكن ومع أن β هي الملائمة من الناحية الطبيعية أكثر من غيرها للتعبير عن درجة الحرارة، فإنها غير ملائمة للاستخدام اليومي. فمثلاً تجمد الماء عند 0°C (273 K) يقابله أن:

$$\beta = 2.65 \times 10^{20}\ J^{-1}$$

في حين تقابل غليانه عند 100°C (373 K) القيمة:

$$\beta = 1.94 \times 10^{20}\ J^{-1}$$

وهذه ليست قيماً يلفظها اللسان بسهولة ويسر. ولا أيضاً القيمة:

$$\beta = 2.56 \times 10^{20}\ J^{-1}$$

المماثلة للدرجة 10°C، التي يمكن أن تعد درجة حرارة يوم بارد في منطقة ما من الكرة الأرضية، أو القيمة:

$$\beta = 2.47 \times 10^{20}\ J^{-1}$$

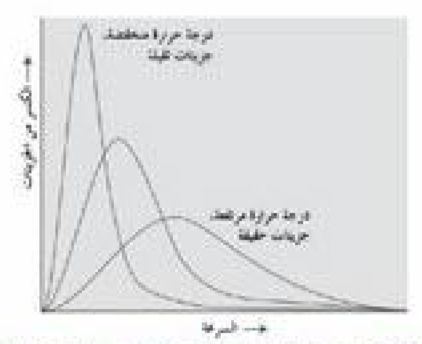
المماثلة للدرجة 20°C، التي يمكن أن تعد درجة حرارة يوم دافيء في المنطقة نفسها.

ثالثاً: يأتي وجود الثابت k وقيمته، كنتيجة لإصرارنا على استعمال تدريج اصطلاحي لدرجة الحرارة عوضاً عن التدريج البدائي المعتمد على β. إن تدريجات فهرنهايت وسيلزيوس وكالفن هي تدريجات مضللة: فمقلوب درجة الحرارة، β، كمقياس لها يعد طبيعياً أكثر وذو معنى أعمق. ومع هذا فليس من أمل يرتجى بأن يقبل به وذلك لكون تاريخ وسطوة بساطة أرقامه، مثل 0 و100، بل حتى 32 و212، قد تجذرت في ثقافتنا، إضافة إلى كونها ملائمة أكثر لاستعمالاتنا اليومية.

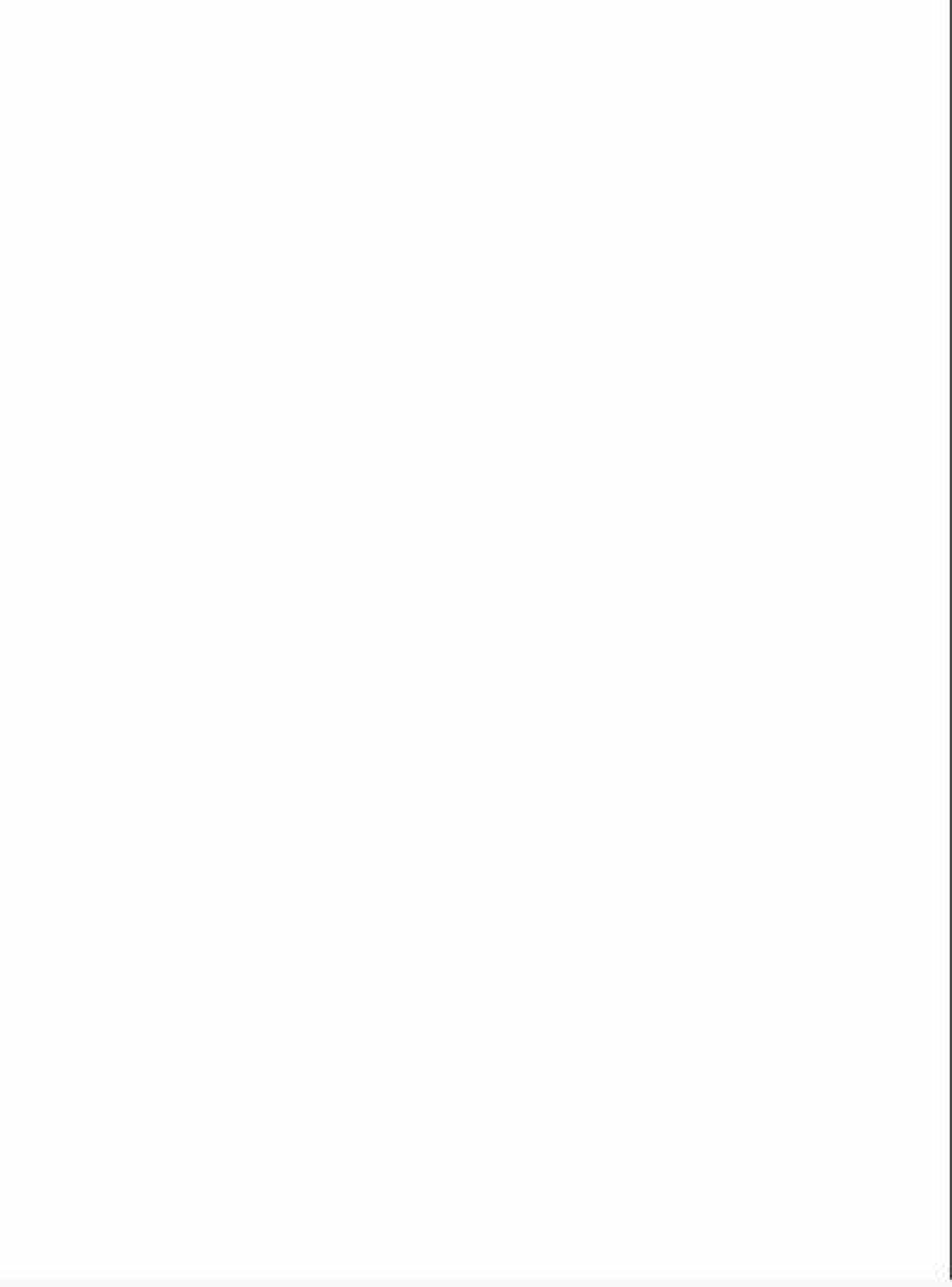
ومع أن ثابت بولتزمان k يدرج عادة كأحد الثوابت الأساسية، فإنه في الحقيقة ليس إلا تعويضاً عن غلطة تاريخية، فلو أن ما توصل إليه لادويغ بولتزمان كان سابقاً لما توصل إليه فهرنهايت وسيلزيوس لكنا قد رأينا أن β هي القياس الطبيعي لدرجة الحرارة، ولكننا قد اعتدنا على التعبير عن درجة الحرارة بوحدة مقلوب الجول، بحيث تكون للأجواء الساخنة قيم منخفضة من β وللأجواء الباردة قيم مرتفعة. ولكن الاصطلاح الراهن قد ترسخ بحيث تكون للأجواء الساخنة قيم مرتفعة لدرجة الحرارة وللأجواء الباردة قيم منخفضة، وبحيث إن $1/T = k\beta$، وذلك من أجل إحداث توافق فيما بين القياس الطبيعي لدرجة الحرارة المستند على β، مع ذاك الاصطلاحي المتأصل بعمق والمستند على T. ولذلك فما ثابت بولتزمان سوى معامل تحويل بين تدريج اصطلاحي راسخ وتدريج آخر كان تأخُّر إدراكنا له سبباً في عدم تبنيه. فلو أن الناس قد تبنوا β مقياساً لدرجة الحرارة لما كانت هناك ضرورة لثابت بولتزمان.

سننهي هذا القسم بملاحظة ذات إيحائية أكثر. لقد رسخنا الآن حقيقة أن درجة الحرارة وبالذات β هي معيار يعبر عن توزيع جزيئات نظام معين، عند حالة توازن قائم، فيما بين مستويات الطاقة المتوفرة. إن أحد أبسط الأنظمة التي يمكن تخيلها في هذا السياق هو الغاز الكامل (أو "المثالي")، والذي نتخيل فيه الجزيئات حشوداً تسودها الفوضى، بعضها سريع وبعضها بطيء، تسير في خطوط مستقيمة حتى يصطدم الجزيء منها بجزيء آخر مما يحرف مساريهما في اتجاهات أخرى وبسرعات غير التي كانت، وتُمطَر الجدران بوابل من الصدمات محدثة بذلك ما نفسره على أنه الضغط. الغاز هو تجمع فوضوي من الجزيئات (الكلمتان الإنجليزيتان gas "أي غاز" وchaos "أي فوضى" نبتا من جذر لغوي واحد)، فوضوي في توزيعه في الفراغ، وفوضوي في توزيع سرعاته الجزيئية. وكل سرعة تعني طاقةً حركيةً معينة، ولذلك يمكن، من خلال توزيع الجزيئات على حالات طاقتها الانتقالية الممكنة، استخدام توزيع بولتزمان للتعبير عن توزيع سرعات

الجزيئات، ومن ثم ربط هذا التوزيع بعلاقة مع درجة الحرارة وتسمى المعادلة الناتجة *توزيع ماكسويل وبولتزمان للسرعات Maxwell-Boltzmann distribution of speeds*، نسبة إلى جيمس كليرك ماكسويل، المولود سنة ١٨٣١م والمتوفى سنة ١٨٧٩م، الذي اشتقها في البداية بطريقة مختلفة نوعاً ما. وحينما أجريت الحسابات، تكشّف أن متوسط سرعة الجزيئات يزداد مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة المطلقة. إن متوسط سرعة جزيئات الهواء في يوم درجة حرارته 25°C (298 K) هو أعلى بأربعة في المائة منها في يوم بارد درجة حرارته 0°C (273 K). ولذلك يمكننا اتخاذ درجة الحرارة دليلاً على ما سيكون عليه متوسط سرعات جزيئات الغازات، بحيث تكون درجات الحرارة المرتفعة دالة على متوسط سرعات مرتفع، والمنخفضة دالة على متوسط سرعات منخفض (الشكل رقم ١,٥).



عند هذا الحد، قد تكون ثمة قيمة لخلاصة نضعها في بضع كلمات. من الخارج، أي من وجهة نظر مراقب موجود في المحيط، كما هي الحالة دوماً، فإن درجة الحرارة هي خاصية تكشف ما إذا كانت أنظمة معينة، في حالة تماس من خلال حدود متقلة للحرارة (دياثرمية)، هي في حالة توازن حراري - أي عند درجات حرارة متساوية -، أو ما إذا كان هناك تغيرٌ سيحدث في الحالة نتيجة للتماس - أي عند درجات حرارة غير متساوية - إلى أن تتساوى درجات الحرارة. أما من الداخل، أي من وجهة نظر مراقب مجهري "ميكروسكوبي" حاد البصر موجود داخل النظام، أي مراقب قادر على إن يتبين توزيع الجزيئات على مستويات الطاقة المتوفرة، فإن درجة الحرارة هي المعيار الوحيد الذي يعبر عن تلك التعدادات. حيث سيتضح لهذا المراقب أن رفع درجة الحرارة سيجعل التعدادات تمتد نحو المستويات الأعلى في الطاقة، في حين أن خفضها سيجعل الجزيئات تسترخي في المستويات الأقل في الطاقة. وعند أي درجة حرارة كانت، فإن التعداد النسبي لحالة معينة من الطاقة يتفاوت أُسِّياً مع طاقة الحالة. وشغل الحالات المرتفعة في الطاقة بالمزيد من الجزيئات كلما ارتفعت درجة الحرارة، يعني أن جزيئات أكثر وأكثر صارت تتحرك (حتى دورانياً واهتزازياً) بقوة أكبر فأكبر، أو أنه يعني بالنسبة للمواد الصلبة، أن الذرات المأسورة في مواقع محددة، ستهتز بشدة أقوى فأقوى في هذه المواقع. فالاضطراب ودرجة الحرارة يسيران معاً يداً بيد.



الفصل الثاني

القانون الأول: حفظ الطاقة

The First Law: The Conservation of Energy

القانون الأول عادة لا يتطلب الكثير حتى يُستوعب، وذلك لكونه امتداداً *لقانون حفظ الطاقة law of conservation of energy*، الذي ينص على أن الطاقة لا تفنى ولا تستحدث، بمعنى أنه مهما كانت كمية الطاقة عند بداية الكون فإنها ستكون هي نفسها عند نهايته. غير أن الثيرموديناميك موضوع دقيق، والقانون الأول أكثر إثارة من مجرد ما توحي به هذه الملاحظة. إضافة إلى ذلك، فمثلما أن القانون الصفري قد أعطى دفعة لتقديم خاصية "درجة الحرارة" وتوضيحها، فإن القانون الأول يحفز هذا التقديم، ويساعد على إيضاح معنى المفهوم الغامض لكلمة "الطاقة".

سنفترض في مستهل حديثنا بأننا لا نملك أدنى فكرة عن هذه الخاصية، تماماً كما فعلنا عند تقديمنا للقانون الصفري حينما لم نفترض مسبقاً أن ثمة شيء ينبغي علينا أن نسميه "درجة الحرارة"، لنجد إثر ذلك أن المفهوم قد فرض نفسه علينا ضمنياً في القانون. إن كل ما سنفترض أننا نفهمه هو المفاهيم الراسخة للميكانيكا والديناميكا كالكتلة والوزن والقوة والشغل. وسيكون فهمنا لفكرة "الشغل"، على وجه الخصوص، هو الأساس الذي نبني عليه كل هذا العرض.

الشغل work: هو الحركة ضد قوة معاكسة. نحن نبذل شغلاً حينما نرفع ثقلاً باتجاه معاكس للجاذبية. ومقدار الشغل الذي نبذله يعتمد على كتلة الجسم، وقوة الجاذبية، والارتفاع الذي تم إيصال الجسم إليه. أنت بذاتك قد تكون هذا الثقل أو الجسم، فأنت

تبذل شغلاً عند صعودك على الدرج: الشغل الذي تبذله يتناسب مع كل من وزنك والارتفاع الذي وصلت إليه في صعودك. كما أنك تبذل شغلاً عندما تقود دراجتك الهوائية باتجاه معاكس لاتجاه الريح: كلما كانت الريح أشد والمسافة التي تقطعها أطول كلما كان الشغل الذي عليك بذله أكبر. أنت تبذل شغلاً حينما تمط أو تضغط زنبركاً: الشغل الذي تبذله يعتمد على قوة الزنبرك والمسافة التي مُطَّ إليها أو ضُغط.

كل تلك الأشغال مكافئة لرفع الثقل. فمثلاً، لو فكرنا بمط زنبرك ووصلنا الزنبرك الممطوط ببكرة وثقل، فبمقدورنا متابعة المسافة التي سيرتفع إليها الثقل حينما يعود الزنبرك إلى وضعه السابق. إن مقدار الشغل المبذول لرفع كتلة قدرها m (ولنقل 50 kg مثلاً) مسافة تبعد عن سطح الأرض مسافة قدرها h (ولنقل مترين مثلاً)، يمكن حسابه من المعادلة:

$$\text{work} = mgh$$

الشغل = الكتلة × التسارع × المسافة

حيث g (التسارع) مقدار ثابت يعرف باسم *تسارع السقوط الحر acceleration of free fall*، والذي تبلغ قيمته عند سطح الأرض $9.8\ m\ s^{-2}$. أي أن رفع ثقل كتلته 50 kg مسافة مترين فوق سطح الأرض سيتطلب بذل شغل قدره $980\ kg\ m^2\ s^{-2}$. وكما ذكرنا في الهامش رقم 1 فإن هذا التجميع من الوحدات (كيلوغرام متر² لكل ثانية²) ليس صعب الاستعمال وحسب بل غير مناسب أيضاً، ولذلك جرت العادة على استعمال ما يدل عليه وهو جول joule الذي يرمزله بالرمز J. ولذلك فرفع ثقلنا السابق يتطلب بذل شغل قدره 980 J.

يعد الشغل الركن الأهم في الثيرموديناميك، وبالذات لقانونه الأول. فما من نظام إلا ولديه القدرة على إنجاز شغل. وفيما يلي بضعة أمثلة. أحد هذه الأمثلة ما كنا قد بيناه قبل قليل بخصوص إمكانية إنجاز شغل بواسطة الزنبرك حينما يكون إما ممطوطاً

وإما مضغوطاً. والمثال الآخر هو البطارية الكهربائية التي بوسعها إنجاز شغل من خلال وصلها بمحرك كهربائي motor، وهذا المحرك يستطيع بدوره أن يقوم برفع ثقل. وكذلك كومة من الفحم في محيط هوائي، هذه الكومة يمكن حرقها داخل نوع معين من الآلات، وهذا بدوره يمكن استعماله لإنجاز الشغل. وأخيراً، ومع أنها نقطة لا تبدو جلية إلا أن تمرير تيار كهربائي في ملف معدني لمدفأة كهربائية يعني في الحقيقة أننا ننجز شغلاً على المدفأة، وذلك لأن التيار نفسه يمكن تمريره في محرك كهربائي motor عوضاً عن المدفأة ليقوم برفع ثقل. أما لماذا نسمي المدفأة بهذا الإسم "مدفأة heater" ولا نسميها "منجزة شغل أو عاملة worker"، فهو ما سيتضح أمره حالما نتمكن من تقديم مفهوم الحرارة heat، وهو الذي لم يظهر ويتبدَّ لنا بعد.

نحن حينما نقول إن الشغل هو المفهوم الأولي والأساسي للثيرموديناميك، فإننا عندئذ سنكون بحاجة لمصطلح نعبر بواسطته عن وسع النظام أو قدرته على إنجاز شغل: هذه القدرة نسميها طاقة energy. أن نقول إن الزنبرك المطوط إلى أقصى ما يمكن يمتلك قدرةً على إنجاز شغل تفوق قدرة الزنبرك المطوط بدرجة أقل، هي كأن نقول إن طاقة الزنبرك المطوط إلى أقصى ما يمكن تفوق طاقة الزنبرك المطوط بدرجة أقل. وأن نقول إن لتراً ساخناً من الماء يمتلك قدرة على إنجاز شغل تفوق قدرة لتر من ماء بارد، هي كأن نقول إن لتراً ساخناً من الماء يمتلك طاقة تفوق طاقة لتر من ماء بارد. في مثل هذا السياق ليس ثمة غموض حول الطاقة، إذ أننا نعرف تماماً ماذا نعني بالشغل.

سنقوم الآن بتوسيع هذا المفهوم ليمتد عما هو ميكانيكي إلى ما هو ديناميكي بفعل الحرارة (ثيرموديناميكي). افترض أن لدينا نظاماً في إناء تحيط به جدران أديباتية (أي جدران غير منفذة للحرارة). إذا تذكرنا أننا كنا قد شرعنا في التأسيس لمفهوم "أديباتي" في الفصل الأول مستعملين القانون الصفري، فبإمكاننا القول إننا لا نزال نحو مصطلح غير معرّف. فنحن بكلمة "أديباتي" نقصد، من الناحية العملية، إناءً

معزولاً عزلاً حرارياً، مثل دورق مفرغ معزولاً عزلاً جيداً. أما درجة حرارة محتويات الإناء فنستطيع مراقبتها بواسطة ثيرمومتر، وهذا مفهوم آخر قدمه لنا أيضاً القانون الصفري، ولذلك فنحن ما زلنا على أساس قوي. وسنجري الآن بعض التجارب.

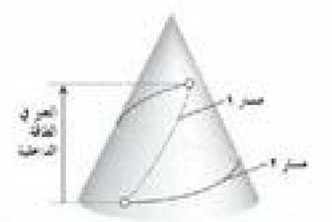
نخض أولاً محتويات الإناء (التي تشكّل النظام) بمحراك يحركه ثقل ساقط، ونسجل التغير في درجة الحرارة الذي أحدثه هذا الخض. في السنوات التي تلت سنة 1843م تم إجراء تجربة تشابه تماماً نمط هذه التجربة بواسطة أحد آباء علم الثيرموديناميك وهو جي. بي. جول، المولود سنة ١٨١٨م والمتوفى سنة ١٨٨٩م. ونحن نعرف بالتأكيد مقدار الشغل المنجز من معرفتنا لكتلة الثقل الساقط والمسافة التي قطعها في سقوطه. بعد ذلك سنزيل الجدران الأديباتية (غير الناقلة للحرارة) حتى يستعيد النظام حالته التي كان عليها في البداية. ونضع فيه سخاناً كهربائياً نمرر فيه تياراً لمدة لا تسمح إلا بإنجاز شغل على السخان مساوياً للشغل الذي أنجزه سقوط الثقل. وبدون أدنى شك، لا بد وأننا قد أجرينا عدة قياسات للربط بين التيار المار بمحرك لفترات زمنية مختلفة، وبين الارتفاع الذي كان عليه الثقل، وذلك من أجل أن نتمكن من تفسير أن التيار المار خلال زمن معين هو نفسه الشغل الذي تم إنجازه. إن النتيجة التي سنخلص إليها من هاتين التجربتين، ومن حشد مشابه من نفس النوع هي: *بغض النظر عن كيفية إنجازه، فإن نفس القدر من الشغل سيحدث التغير نفسه في حالة النظام.*

تشبه هذه النتيجة تسلق جبل عبر مسارات متعددة، فكل مسار يمثل طريقة مختلفة لإنجاز الشغل. فعلى افتراض أن نقطة البداية لكل المسارات واحدة وكذلك نقطة النهاية، فإننا سنكون قد ارتفعنا من نقطة البداية إلى نقطة النهاية بنفس القدر بغض النظر عن المسار الذي كنا قد سلكناه بينهما. بمعنى أنه لو ألصقنا رقم ارتفاع altitude على كل نقطة في الجبل، فسنجد أن الارتفاع الذي وصلناه، وبغض النظر عن الطريق الذي سلكناه، سيساوي دائماً الفرق بين أول رقم ارتفاع كنا عنده وآخر رقم وصلنا

إليه. وهذا ما ينطبق تماماً على نظامنا آنف الذكر. إن حقيقة عدم الاعتماد على المسار الذي تم من خلاله التغيّر، يعني أنه بمقدورنا تحديد أو إعطاء رقم يرتبط بكل حالة من الحالات المختلفة للنظام، هذا الرقم سنعطيه اسماً ورمزاً، الاسم هو *الطاقة الداخلية* ***internal energy***، والرمز هو U. وبعد ذلك نستطيع حساب الشغل المطلوب إنجازه للانتقال بين أيّ حالتين وذلك بأخذ الفرق بين قيمتي الطاقة الداخلية في الحالتين الابتدائية والنهائية (الشكل رقم ١.٢)، كالتالي:

الشغل اللازم = الطاقة الداخلية النهائية - الطاقة الداخلية الابتدائية

work required = U(final) − U (initial)



[illegible]

ومع إدراكنا أن النظام في هذه المرحلة أدياباتي (مكظوم)، فإن ملاحظة عدم اعتماد الشغل على المسار عند الانتقال بين حالتين محددتين هي التي نبّهت إلى الاعتراف بوجود خاصية للنظام تعد مقياساً لمدى قدرته على أن ينجز شغلاً. وفي الثيرموديناميك، فإن الخاصية التي لا تعتمد إلا على الحالة الراهنة للنظام بغض النظر

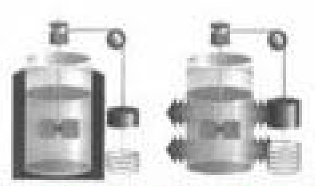
عن كيفية وصوله إليها، (كالارتفاع في الجغرافيا مثلاً)، تسمى: *دالة (أو تابع) الحالة state function*. ولهذا تكون ملاحظتنا قد قادتنا إلى تقديم دالة (أو تابع) الحالة المعروفة باسم "الطاقة الداخلية". في مرحلتنا هذه، قد لا نستوعب بعمق طبيعة الطاقة الداخلية، غير أننا لم نكن نفهم بعمق أيضاً طبيعة دالة (أو تابع) الحالة المعروفة باسم "درجة الحرارة" حينما واجهتنا في سياق القانون الصفري.

لم نصل بعد إلى القانون الأول، فهذا الأمر يحتاج، حرفياً ومجازياً، إلى مزيد من الشغل. ولكي تنطلق يتوجب علينا أن نبقى مع نظامنا نفسه ولكن بعد تعريته من جدرانه العازلة حتى لا يكون أدياباتياً (مكظوماً). ثم لنفترض أننا استأنفنا مجدداً عملية الخض بادئين من الحالة الابتدائية نفسها ومستمرين إلى أن ينتهي النظام بنفس حالته النهائية. سنجد أن مقداراً مختلفاً من الشغل قد بذل للوصول إلى نفس الحالة النهائية.

وبنفس النموذج، سنجد أن الشغل الذي ينبغي إنجازه هو أكثر مما هو في الوضع الأدياباتي (المكظوم). وهكذا نقاد إلى استنتاج أن الطاقة الداخلية يمكن أن تتغير عبر شيء آخر غير الشغل. هنا تظهر لنا واحدة من وسائل النظر إلى هذا التغير الإضافي، وذلك من خلال تفسير هذا التغير على أنه ناتج عن انتقال الطاقة من النظام إلى المحيط (تذكر أن الجدران ليست أدياباتية) بفعل اختلاف درجة الحرارة الذي تسبب به الشغل الذي فعلناه بخضنا لمحتويات النظام. يدعى هذا الانتقال للطاقة الناتج من اختلاف درجة الحرارة *heat*.

يمكن لنا وبسهولة قياس مقدار الطاقة المنتقلة كحرارة من النظام أو إليه: كل ما نعمله هو أن نقيس الشغل المطلوب لإحداث تغير في النظام الأدياباتي (المكظوم) ومن ثم الشغل المطلوب لإحداث نفس التغير في نظام دياثيرمي (أي ذاك المنزوعة عنه جدران العزل)، وبعد ذلك نأخذ الفرق بين القيمتين. هذا الفرق هو الطاقة التي انتقلت كحرارة. هنا لا بد من ملاحظة أن عملية قياس هذا المفهوم المخادع، وهو "الحرارة"،

قد أخضعناه لمبادئ ميكانيكية كما لو أنه يمثل الفرق في الارتفاع الذي سقط خلاله ثقلٌ معين لإحداث تغيير محدد في الحالة عند طرفين مختلفين (الشكل رقم ٢.٢).



[illegible]

تريّث، فنحن لسنا إلا قاب قوسين أو أدنى من القانون الأول. افترض أن لدينا نظاماً مغلقاً نستعمله لإنجاز شغل، أو للسماح له بتسريب حرارة، مما يؤدي إلى خفض طاقته الداخلية. وبعد ذلك نجعل النظام معزولاً عن محيطه لما يحلو لنا من الوقت، ثم نعود إليه. سنجد دون منازعة أن قدرته على إنجاز شغل - طاقته الداخلية - لم تعد كما كانت عليه. بمعنىً آخر:

إن الطاقة الداخلية لنظام معزول ثابتة

هذا هو القانون الأول للثيرموديناك، أو على الأقل أحد نصوصه فهو يأتي بعدة نصوص متكافئة.

ومن أحد القوانين الطبيعية الكونية، ونحن نقصد هنا طبيعة البشر، هو أن التطلع للثراء يدفع إلى الخداع والغش. فلو أمكن للقانون الأول أن يكون خاطئاً ضمن ظروف معينة فإن الثروة - والمنافع المضمرة للبشرية - ستتراكم إلى حدود غير معروفة.

فمثلاً لو أمكن إنجاز شغل بواسطة نظام أدياباتي (مكظوم) مغلق، دون إنقاص طاقته الداخلية فسيكون القانون الأول غير صحيح. وبطريقة أخرى نقول إننا لو استطعنا تحقيق حركة دائمة perpetual motion، فإنه سيكون بإمكاننا إنجاز شغل دون استهلاك وقود. والحقيقة هي أنه، ومع كل ما بذل من جهود، لم يتم أبداً إنجاز شغل من هذا النوع. بالتأكيد كانت هناك إدعاءات متراكمة، ولكن أياً منها لم يخل من درجة من الخداع أو الانخداع. ولهذا أوصدت مكاتب البراءات أبوابها أمام مثل هذه الادعاءات، فالقانون الأول صار غير قابل للخرق أو الانتهاك إلى حد أن أي ادعاء يخالف ذلك لا يستحق أن يبذل في سبيل مجادلته أيّ وقت أو جهد. وهنا يحق لنا القول: إن ثمة حالات معينة في العلوم، وبالتأكيد في التقنية، يكون فيها الانغلاق الفكري مبرراً.

هناك أشياء كثيرة علينا حسمها قبل أن ننتهي من هذا القانون. فأولاً: ما يتعلق باستعمالنا اللغوي لكلمة "حرارة heat". تستخدم كلمة heat (في اللغة الإنجليزية) إما فعلاً كأن نقول: we heat (وتعني باللغة العربية: نحن نسخّن)، وإما اسماً كأن نقول: heat flows (وتعني باللغة العربية: الحرارة تنتقل). الحرارة في الثيرموديناميك ليست شيئاً أو كينونة ولا حتى شكلاً من أشكال الطاقة: *الحرارة هي نمط لانتقال الطاقة.* ونؤكد مرة أخرى: الحرارة ليست شكلاً من أشكال الطاقة، ولا مائعاً من أي شكل كان. الحرارة هي انتقال الطاقة بمحض اختلاف درجة الحرارة. الحرارة هي اسم لوسيلة وليست اسماً لشيء أو لكينونة.

ستكون أحاديثنا متلعثمة ومتعثرة إذا ما أصررنا على الاستعمال الدقيق لكلمة "حرارة"، فالأنسب هو الحديث عن حرارة تنتقل من جسم إلى آخر، والأنسب هو القول إننا نسخن شيئاً. فالاستخدام الأول للكلمة ناجم عن نظرتنا إلى أن الحرارة هي

شيء مائع ينتقل بين جسمين مختلفين في درجة الحرارة، وهذا المجاز القوي مغروس في لغتنا بصورة تتعذر إزالتها. بالتأكيد توجد مظاهر عديدة لانتقال الطاقة بسبب التفاوتات في درجة الحرارة، وقد تم التعامل معها رياضياً وبشكل مثمر من خلال النظر إلى الحرارة وكأنها تدفق لمائع عديم الكتلة (بمعنى أن ليس له وزن يقاس). ولكن ما هذا إلا مصادفة بحتة، ولا يعد دليلاً على أن الحرارة شيء مائع إلا لو قبلنا القول إن انتشار أحد الاختيارات الاستهلاكية بين السكان، وهو ما يمكن التعامل معه بمعادلات من نفس النوع، هو مائع محسوس.

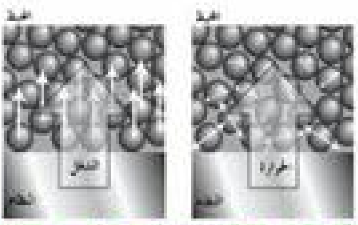
ما ينبغي علينا تكراره، والتكرار دون أدنى شك ممل، هو التأكيد على أن الطاقة تنتقل كحرارة (ويكون ذلك بفعل اختلاف درجة الحرارة). أما حينما نستخدم (باللغة الإنجليزية) كلمة حرارة heat كفعل كما في قولنا: نحن نسخن we heat، فمن الأصوب أن يستعاض عنها بكلام آخر فيه إطناب، مثل: "إننا نستنبط اختلاف درجة الحرارة كما لو أنه سيلان للطاقة عبر جدران دياثيرمية (ناقلة للحرارة) في الاتجاه الذي نرغب". ومع هذا، ولأن الحياة قصيرة جداً، فمن الأنسب، باستثناء الحالات التي لا بد وأن نكون فيها دقيقين للغاية، أن نتبنى ما درجت عليه الألسن، وهذا ما سنفعله آملين ألا ننسى حقيقة الأمر.

قد يبدو وكأن ثمة مغالطة في ما ذكرناه قبل قليل، إلا إننا، ومع تحذيرنا من النظر إلى "الحرارة" كشيء مائع سيّال، ما زال لدينا شيئاً من المرونة في هذا الأمر في استخدامنا لكلمة "طاقة". إنه ليبدو وكأننا طمرنا مفهوم المائع تحت السطح. ومع ذلك، فهذا الغش المفضوح نجد له حلاً من خلال التعرف على الطبائع الجزيئية للحرارة

[illegible]

والشغل فكما هي العادة، فإن التقلب في العالم السفلي للظواهر هو الذي يميزهما. نحن دائما نميز، في الثيرموديناميك، فيما بين الطرق المختلفة لانتقال الطاقة، من خلال مراقبتنا ومشاهدتنا للمحيط، فالنظام أعمى عن الطرق التي أكسبته أو أفقدته طاقة. يمكن أن نعد النظام وكأنه مصرف (بنك)، فالنقود يمكن أن تدخل إليه أو تسحب منه كعملتين، ولكن ما أن يكون النقد في الداخل فلا فرق بين نوعية الصناديق التي تم فيها خزن الودائع.

سنتحدث الآن عن الطبيعة الجزيئية للشغل، ثم عن الطبيعة الجزيئية للحرارة. فبالنسبة للشغل فسبق لنا أن عرفنا أن إنجازه، من الناحية المرئية، يكافئ تماماً عملية رفع ثقل. أما إنجازه من الناحية الجزيئية فرفع الثقل هو انعكاس لتحرك كل ذراته في نفس الاتجاه. إن رفع قطعة من الحديد مثلاً يعني أن كل ذرات الحديد قد ارتفعت. وعند خفض القطعة — ومن ثم تكون هذه القطعة قد أنجزت شغلاً على النظام، مثلما هو الأمر عند ضغط زنبرك أو غاز، الأمر الذي يزيد من الطاقة الداخلية للنظام —، فإن كل الذرات تكون قد انخفضت بشكل متماثل. هنا نقول: *الشغل هو انتقال للطاقة يتم باستغلال الحركة المتماثلة لجميع الذرات في المحيط* (الشكل رقم ٢.٣).



لنتحدث الآن عن الطبيعة الجزيئية للحرارة. كنا قد رأينا في الفصل الأول أن درجة الحرارة هي معيار يتيتا بالعدد النسبي للذرات الموجود في حالات الطاقة المسموح بها، بحيث يتزايد عدد الذرات التي تكون بحالات الطاقة المرتفعة بتزايد درجة الحرارة. وبعبارات تصويرية أوضح، فقطعة الحديد الساخنة تتكون من ذرات تهتز بشدة في مواقعها، وعندما تكون درجة حرارة القطعة منخفضة، فالاهتزاز سيبقى قائماً ولكن بشدة أقل. وعندما تتماس قطعة ساخنة بقطعة باردة، فالذرات شديدة الاهتزاز على سطح القطعة الساخنة تتصادم بتلك الذرات ضعيفة الاهتزاز على سطح القطعة الباردة، أي تداحمها، فتجعلها تهتز بأكثر مما كانت عليه قبل التماس وبذلك فهي تكون قد مررت طاقتها نحوها. لم تكن هناك محصلة حركة، ولكن الطاقة قد انتقلت من القطعة الساخنة إلى القطعة الباردة بفعل هذا التصادم أو التداحم العشوائي الذي حدث في منطقة التماس. هنا نقول: *إن الحرارة هي انتقال للطاقة يحدث بفعل الاهتزازات العشوائية للذرات في المحيط* (الشكل رقم ٢,٣ نفسه).

ما أن تصبح الطاقة في وسط النظام، سواءً بالاستفادة من الحركة المنتظمة للذرات في المحيط (سقوط ثقل) أو من الاهتزاز العشوائي لها (جسم أكثر سخونة كاللهب مثلاً)، فليست هناك أي ذاكرة لدى النظام في كيفية انتقالها. فبمجرد دخولها تكون الطاقة قد خزّنت كطاقة ناشطة (أي طاقة حركية) والأمر نفسه بالنسبة لطاقة الوضع، أي طاقة الموقع التي كانت عليه الذرات المكوّنة للنظام، وهذه الطاقة يمكن سحبها كحرارة أو كشغل. إن التمييز بين الشغل والحرارة يتم في المحيط: النظام لا يتذكر الوسائل التي تم بواسطتها نقل الطاقة ولا حتى يهتم بكيفية استخدام مخزونه من الطاقة.

هذا المعنى عن وسائل الانتقال يحتاج إلى شيء من التوضيح على النحو الآتي: حينما يضغط غاز في إناء آدياباتي (مكظوم) بفعل سقوط ثقل فالكابس المسلط على الغاز يقوم بعمل المضرب في لعبة ميكروسكوبية لتنس الطاولة. فحينما يضرب جزيئةً

الكيس فإن الجزيء سيتسارع. ولكن ما أن يعود طائراً نحو الغاز فإنه سيواجه تصادمات مع جزيئات أخرى في النظام وكنتيجة لذلك فإن طاقته الحركية المعززة تتشتت على تلك الجزيئات سريعاً. واتجاهات حركته ستغدو عشوائية. وحينما تسخن نفس العينة الغازية فإن التدافع العشوائي للذرات في المحيط يحفز جزيئات الغاز نحو المزيد من الحركة، وسيتبدد تسارع الجزيئات عند الجدران الموصلة للحرارة بسرعة في كافة أرجاء العينة. والنتيجة فيما يخص النظام تبقى كما هي.

بإمكاننا العودة الآن إلى الملاحظة المبهمة قليلاً بخصوص أنه من الأفضل أن ننظر إلى السخان الكهربائي كمشغل كهربائي. فالتيار الكهربائي المار عبر الأسلاك الملفوفة في السخان هو سيل متجانس من الإلكترونات. وهذه الإلكترونات تتصادم بذرات السلك وتجعلها ترتج في مواقعها. أي أن طاقة السلك الملفوف - ودرجة حرارته - تكون قد ارتفعت من خلال الشغل الذي أجري عليه. ولكن هذه الأسلاك الملفوفة في حالة تماس حراري مع محتويات النظام، والحركة العنيفة لذرات السلك تثير ذرات النظام، هذا معنى أن الملف يسخن النظام ولذلك، ومع أننا ننجز شغلاً على السخان، فعلينا أن ندرك أن هذا الشغل قد أفضى إلى تسخين النظام: إن العامل أو منجز الشغل قد صار سخاناً the worker has become heater.

والنقطة الأخيرة في هذا المجال هي أن التفسير الجزيئي للحرارة والشغل يكشف مظهراً واحداً من مظاهر التطور البشري. فاكتشافنا للنار كان أسبق من استهلاكنا للوقود بغية إنجاز شغل. ويسهل علينا الحصول على حرارة النار –والنار هي تبعثر الطاقة بشكل حركة فوضوية للذرات - وذلك بسبب أن ليس ثمة قيود على البعثرة، أي لكونها ليست غير لعبة الطاقة في التحرك العشوائي للذرات. أما الشغل، فمع أنه طاقة أيضاً، إلا أنه طاقة مروّضة مدجّنة طيّعة، مما يعني أن الحصول عليه صعب ويحتاج الترتيبات معقدة. ولذلك لم يتطر الإنسان في مسيرته التاريخية طويلاً ليكتشف

النار، ولكن تطلب الأمر منه آلاف السنين لاختراع المحركات البخارية وآلات الاحتراق الداخلي والمحركات النفاثة.

كان مؤسسو علم الثيرموديناميك بارعين للغاية، إلى حد أنهم أدركوا أنه ينبغي عليهم أن يكونوا حذرين عند تحديد كيفية إجراء عملية ما. ومع أن ما سنصفه الآن من الناحية العملية ليس له علاقة وطيدة بالقانون الأول، على الأقل فيما يهم حوارنا الراهن، إلا أنه سيؤكد أهميته الحيوية حينما نأتي إلى القانون الثاني.

كنت قد أشرت في الفصل الأول إلى أن العلم يختطف الكلمات الشائعة ويضيف إلى معانيها شيئاً من التحديد. وفي هذا السياق نتحدث عن كلمة "عكسي reversible". ففي استعمالنا اليومي لهذه الكلمة نعني بالعملية العكسية تلك التي يمكن إرجاعها للخلف. فدوران العجلة يمكن عكسه، مما يعني مبدئياً أن الرحلة يمكن قطعها بالاتجاه المعاكس أو الخلفي. فيمكن عكس عملية الضغط على الغاز من خلال رفع المكبس الذي يقوم بالضغط. ولكن في الثيرموديناميك تعني كلمة "عكسي" شيئاً أكثر من هذا، *فالعملية العكسية* في الثيرموديناميك هي تلك التي يمكن إحداث تراجع لها بواسطة تعديلات *متناهية الصغر* **infinitesimal** في الظروف المحيطة.

والكلمة السحرية هنا هي كلمة (*متناهية الصغر* **infinitesimal**). فلو نظرنا إلى غاز في نظام له ضغط محدد، وله مكبس يتحرك بعيداً عنه ضد ضغط خارجي أقل، فالتغيّر الطفيف المتناهي الصغر في الضغط الخارجي لن يتمكن من إرجاع حركة المكبس. فالتمدد عكسي، في لغتنا المحكية، ولكنه ليس عكسياً في الثيرموديناميك. فإذا ما غمست قطعة حديد درجة حرارتها 20°C (ولنعتبر أنها النظام) في حمام مائي درجة حرارته 40°C فالطاقة ستتسرب كحرارة من الحمام المائي نحو قطعة الحديد. ولن يكون لأي تغيّرات طفيفة في درجة حرارة الماء أيّ تأثير في اتجاه التدفق. هنا لا يكون انتقال الطاقة كحرارة عكسياً من وجهة النظر الثيرموديناميكية. ولكن لنأخذ بالاعتبار الحالة التي يتساوى

فيها الضغط الخارجي مع ضغط الغاز في النظام. لكما مر معنا في الفصل الأول، نحن نقول إن النظام في حالة توازن ميكانيكي مع محيطه. لنقم بزيادة الضغط الخارجي بمقدار ضئيل: هذا يجعل المكبس لأن يتحرك نحو الداخل قليلاً. الآن لنقم بإنقاص الضغط قليلاً: هذا سيجعل المكبس لأن يتحرك نحو الخارج قليلاً. وهكذا يتبين لنا أن اتجاه حركة المكبس يتغير بفعل حدوث تغيرات طفيفة في خاصية معينة للمحيط، ونقصد بها هنا تحديداً الضغط. إن التمدد عكسيٌ من وجهة النظر الثيرموديناميكية. وبشكل مماثل، لننظر إلى نظام درجة حرارته تساوي درجة حرارة المحيط. هنا نقول إن النظام ومحيطه في حالة توازن حراري. فلو خفضنا درجة حرارة المحيط بمقدار طفيف فالطاقة ستتسرب خارجة من النظام كحرارة. وحينما نرفع درجة حرارة المحيط بمقدار طفيف فالطاقة ستتسرب داخلةً إلى النظام كحرارة. هنا يكون انتقال الطاقة كحرارة عكسياً من وجهة النظر الثيرموديناميكية.

ولكي نحصل على أقصى قدر من الشغل يجب أن يكون التمدد عكسياً في كل خطوة من خطوات حدوثه. وبذلك فنحن نساوي بين الضغطين الخارجي والداخلي، ثم نخفض الضغط الخارجي بمقدار ضئيل: أي أن المكبس سيتحرك نحو الخارج بقدر قليل، وضغط الغاز سينخفض بمقدار طفيف لأنه صار يشغل حجماً أكبر بقليل مما كان عليه. إن هذه العملية التي تجعل الضغط الخارجي يتلاءم مع انخفاض ضغط الغاز ستستمر في الحدوث إلى أن يتحرك المكبس باتجاه الخارج بالقدر المرغوب، من أجل أن تُنجز به من خلال ربطه بثقل قدراً محدداً من الشغل. ليس ثمة شغل أقصى من هذا يمكن إنجازه، لأنه لو تمت زيادة الضغط الخارجي ولو بقدر ضئيل فالمكبس سيتحرك نحو الداخل عوضاً عن الخارج. بمعنى أنه من خلال المحافظة على أن تكون كل خطوة من خطوات العملية عكسية، من وجهة نظر ثيرموديناميكية، فإن النظام سينجز أقصى قدر ممكن من الشغل. ويمكن تعميم هذه النتيجة من خلال العبارة التالية: التغيرات العكسية هي التي تنجز أقصى قدر من الشغل. وفي الفصول القادمة، سنحتاج إلى تذكّر هذه النتيجة.

ونؤكد مرة أخرى بأن علماء الثيرموديناميك دقيقون أثناء مناقشاتهم للقضايا، وهذا ما سنراه هنا في مناقشتهم لكمية الحرارة التي يمكن استخراجها من النظام، مثال ذلك حرق الوقود. ويمكن لنا تقدير أهمية هذه القضية على النحو الآتي: افترض أننا أحرقنا كمية معينة من مادة هيدروكربونية في إناء مغلق بمكبس متحرك. ما أن يحترق الوقود، إلا وينتج غاز ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء اللذان سيحتاجان حيِّز يشغلانه أكبر من الحيز الذي كان يشغله الوقود والأوكسجين، ولذلك فلا بد للمكبس أن يندفع نحو الخارج لكي يوفر لهما ذلك. هذا التمدد لا يأتي دون إنجاز شغل. أي أن حرق الوقود في مكان قابل للاتساع سيجعل جزءاً من الطاقة الناتجة عن الحرق يُستهلك لإنجاز شغل. ولكن لو تم الحرق في مكان غير قابل للاتساع، فالاحتراق سينتج نفس القدر من الطاقة دون هدر أي شيء منها لإنجاز شغل، وسبب هذا أنه لا مجال لحدوث تمدد. وبكلمات أخرى، تتوفر في الحالة الأخيرة الطاقة بمقدار أكبر من توفرها في السابقة. ولحساب الحرارة التي يمكن انتاجها في الحالة السابقة ينبغي علينا أن نأخذ في حساباتنا الطاقة المستعملة لإيجاد مكان يشغله كل من ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء، ثم نطرحه من مجمل التغير الحادث في الطاقة. ويبقى هذا صحيحاً حتى ولو لم يكن هناك مكبس فعليٌ -كأن تتم عملية الحرق في صحن-، وذلك لأن النواتج لا بد وأن تهيء لنفسها مكاناً تشغله، حتى ولو لم نستطع رؤية ذلك بالعين المجردة.

لقد طور الثيرموديناميكيون طريقة ذكية يأخذون من خلالها بعين اعتبارهم الطاقة المستخدمة لإنجاز شغل حينما يحدث تغير ما، وخاصة حرق الوقود، وذلك دون الحاجة الصريحة لحساب الشغل في كل مرة. ولإجراء ذلك صرفوا نظرهم عن الطاقة الداخلية للنظام، أي عن محتوى النظام الكلي من الطاقة، وركزوا نظرهم عوضاً عن ذلك على كمية أخرى شديدة الارتباط بها، إن هذه الكمية هي الإنثالبي enthalpy، والتي نعطيها الرمز (H). هذه الكلمة ذات أصل يوناني يعني "الحرارة

الداخلية، أو المحتوى الحراري، أو المخزون الحراري". ومع أننا، وكما شدّدنا، نصر على عدم وجود شيء اسمه "حرارة Heat"، (فالحرارة طريقة انتقال وليست شيئاً)، فإن الحذر والاحتراز هما اللذان قادا إلى اختيار الكلمة، وهذا ما سنراه لاحقاً. إن العلاقة الشكلية بين الإنثالبي H والطاقة الداخلية U تكتب على النحو الآتي:

$$H = U + pV$$

الإنثالبي = الطاقة الداخلية + الضغط × الحجم

حيث يدل الحرف p على ضغط النظام، والحرف V على حجمه. ينجم عن هذه العلاقة أن إنثالبي لتر واحد من الماء المفتوح للجو لا يزيد عن طاقته الداخلية بأكثر من 100 J، ولكن ما يهمنا أكثر ليس مجرد ملاحظة هذا الفرق القليل بين قيمتيهما بل إدراك دلالة هذا الفرق.

وهكذا يتجلى أن الطاقة المنتجة كحرارة من قبل نظام قادر على التمدد والانكماش بفعل حدوث عملية ما، وكشيء متميّز عن الطاقة الإجمالية الناتجة عن العملية، هي بالضبط نفسها التغيّر في إنثالبي النظام. إن الأمر ليبدو وكأنه بطريقة سحرية - ولكن في الحقيقة بطريقة رياضية - وكأنه قد تم أخذ ما حدث من تسريب للطاقة من النظام كشغل بعين الاعتبار بصورة آلية (أوتوماتيكية)، وأن ذلك قد تم من خلال تركيز النظر على الإنثالبي. وبكلمات أخرى نقول: إن الإنثالبي هو الأساس لنوع من الخدع الحسابية التي تمكننا من أن نتتبع بطريقة خفية الشغل الذي أنجزه النظام، وأن نكتشف مقدار الطاقة التي أنتجت كحرارة، بشرط أن تكون لدى النظام حرية التمدد في المحيط الذي يمارس ضغطاً ثابتاً عليه.

ينتج عن ذلك أنه إذا ما كنا مهتمين بالحرارة التي يمكن الحصول عليها من حرق وقود في إناء مفتوح كالفرن، فعندئذ سنلجأ إلى جداول الإنثالبي لحساب التغير في الإنثالبي المصاحب لعملية الاحتراق. يكتب هذا التغيّر بصورة ΔH، حيث دائماً ما

يستعمل، في الثيرموديناميك، الحرف اليوناني دلتا بصورته الكبيرة (Δ) للدلالة على التغير في الكمية. ومن ثم تعرّف ذلك التغير على أنه الحرارة المتولدة عن النظام. ولنأخذ مثالاً حياً على ذلك: التغير في الإنثالبي المصاحب لحرق لتر من وقود السيارات (الغازولين) هو تقريباً 33 ميغا جول (الواحد ميغا جول، MJ 1، هو مليون جول). ولذلك تعرف دون أن تجري أي مزيد من الحسابات أن حرق لتر واحد من الغازولين، في إناء مفتوح، سيعطي MJ 33 من الحرارة. ويبين التحليل الأعمق لنفس عملية الحرق أنه لا بد وأن ينجز النظام شغلاً قدره kJ 130 (الواحد كيلو جول، kJ 1، هو ألف جول) من أجل أن يتيح مكاناً تشغله الغازات الناتجة، ولكن هذا الطاقة ليست متاحة لنا كحرارة.

يمكن لنا استخراج تلك الطاقة الفائضة، ونقصد الـ kJ 130، والتي تكفي لتسخين حوالي نصف لتر من الماء من درجة حرارة الغرفة إلى درجة غليانه، متى ما تمكنا من منع الغازات عن التمدد لأن ذلك سيجعل الطاقة الناتجة عن الاحتراق تتحرر بكاملها كحرارة. إحدى وسائل تحقيق ذلك ومن ثم الحصول على كامل الطاقة كحرارة هو أن يتم ترتيب عملية الاحتراق بحيث تحدث في إناء مغلق ذي جدران غير قابلة للتمدد. مما لا يتيح أدنى فرصة لفقد الطاقة كشغل. ولكن من الناحية العملية فإنه من الأسهل تقنياً (تكنولوجياً) استخدام أفران مفتوحة للمحيط، ومن الناحية العملية أيضاً فإن الفرق بين الحالتين يبلغ من الصغر حداً لا يستحق بذل أدنى جهد، ولكن في علم الثيرموديناميك الصارم، والذي هو موضوع دقيق ومنطقي، فمن الأصول إجراء حسابات الطاقة بدقة وبمنهجية. وفي هذا العلم لابد للفرق بين التغير في الطاقة الداخلية والتغير في الإنثالبي أن يظل ماثلاً للعيان.

بسبب حاجة المباعدة بين جزيئات السائل بعضها عن البعض الآخر للطاقة، فإن تبخير السائل يتطلب إمداده بالطاقة. وهذه الطاقة تقدم له عادة كحرارة، وذلك

باستغلال الفرق بين درجة حرارة السائل ودرجة حرارة المحيط. في أيام سالفة كانت الطاقة الزائدة لدى البخار تسمى *"الحرارة الكامنة latent heat"* وذلك لأن الحرارة تتحرر من البخار عند تكثيفه وبذلك تكون بمعنى من المعاني "الكامنة" في البخار. إن التأثير الحارق للجلد من البخار هو خير إيضاح لذلك. أما في المصطلحات الحديثة للثيرموديناميك، فيُعرف الإمداد بالحرارة من خلال معرفة التغير في إنثالبي السائل، ولذلك تم اعتماد المصطلح الجديد *"إنثالبي التبخر enthalpy of vaporization"* ليحل محل المصطلح القديم *"الحرارة الكامنة latent heat"*. إنثالبي تبخير غرام واحد من الماء يبلغ حوالي 2 kJ، ومن ثم فالحرارة الناتجة عن تكثيف غرام واحد من الماء ستساوي القيمة نفسها، والتي بإمكانها القضاء على بروتين بشرتنا متى ما تعرضت لها. ويوجد مصطلح مقابل لذلك في عملية صهر المادة الصلبة وهو *"إنثالبي الانصهار enthalpy of fusion"*. إن إنثالبي انصهار الكتلة نفسها أقل بكثير من إنثالبي تبخيرها، ولن تحترق بشرتنا إذا ما تعرضت لماء سائل يتحول إلى ثلج. بعبارة أخرى، فإن حرارة كتلة معينة من البخار كفيلة بإحداث حروق جسيمة بجلودنا لا تحدثه حرارة نفس الكتلة من السائل.

كنا قد رأينا في الفصل الأول أثناء الحديث عن القانون الصفري أن "درجة الحرارة" هي معيار ينبئنا عما يحدث من احتلال لمستويات الطاقة في النظام. مهمتنا الآن هي أن نرى كيفية ارتباط خاصية القانون الصفري هذه بخاصية الطاقة الداخلية للقانون الأول وبخاصية الإنثالبي المشتقة من الحرارة.

كلما ارتفعت درجة الحرارة واكتسب توزيع بولتزمان ذيلاً أطول، فهناك عدد من الجسيمات التي تتخذ حالات طاقة منخفضة تغادر هذا الوضع لتتخذ حالات طاقة مرتفعة. وتبعاً لذلك يزداد متوسط الطاقة، وذلك لأن متوسط الطاقة يعتمد على طاقات الحالات المتوفرة وأعداد الجزيئات التي تشغل كلاً منها. وبكلمات أخرى، فإنه كلما ارتفعت درجة الحرارة تزداد الطاقة الداخلية، والإنثالبي يرتفع هو الآخر. ولكننا

لسنا بحاجة لأن نشغل أنفسنا بالإنثالبي أو نمنحه اهتماماً خاصاً به لأنه دائماً يقتفي أثر التغيّر في الطاقة الداخلية.

يسمى ميل الخط المرسوم في العلاقة البيانية بين الطاقة الداخلية ودرجة الحرارة باسم *السعة الحرارية للنظام* ***heat capacity of the system***، ونرمز لها بالرمز[1] C. فالمواد ذات السعات الحرارية العالية (مثل الماء) تتطلب مقادير عالية من الحرارة لإحداث ارتفاع محدد في درجة الحرارة، وذلك بخلاف المواد ذات السعات الحرارية المتدنية (مثل الهواء). ومن شروط الثيرموديناميك أنه لا بد من تحديد الظروف التي يتم عندها التسخين. فإذا ما تم التسخين، على سبيل المثال، عند ثبات الضغط، وهذا يعني أن العينة تمتلك حرية التمدد، فإن جزءاً من الحرارة التي اكتسبتها العينة سيستهلك لإحداث شغل التمدد. بمعنى أن القدر المتبقي من الطاقة في العينة سيكون أقل من الكمية التي تم إمدادها بها. وهذا يعني أن الارتفاع في درجة الحرارة عند ثبات الضغط سيكون أقل منه لو أن الظرف الذي تم عنده التسخين كان ثابت الحجم، بمعنى عدم إمكانية العينة لأن تتمدد. ولذلك نقول إن السعة الحرارية للعينة عند ثبات الضغط أكبر منها عند ثبات الحجم. هذا الفرق بين السعتين الحراريتين عند ثبات الضغط وعند ثبات الحجم ذو أهمية عملية قصوى بالنسبة للغازات، والتي تمر بتغيرات كبيرة في حجومها حينما تسخن في آنية يمكنها التمدد.

وتختلف السعة الحرارية عند درجة حرارة معينة عنها عند درجة حرارة أخرى. وإحدى الملاحظات التجريبية الهامة والتي سيكون لها دور هام في الفصل القادم، هي

---

[1] [illegible]

C = (heat supplied)/(resulting temperature rise)

[illegible]

أن السعة الحرارية، وهي المقدار اللازم من الحرارة لرفع درجة الحرارة، أو الناتج عن خفضها، لأي مادة تنخفض إلى الصفر عند درجات الحرارة القريبة من الصفر المطلق ($T = 0$). ويعني المقدار الطفيف للسعة الحرارية أن اكتساب النظام لمقدار قليل جداً من الحرارة يؤدي إلى ارتفاع كبير في درجة الحرارة، وهذا هو إحدى صعوبات عدم التمكن من الوصول إلى درجات حرارة منخفضة، فتسرب أو تسلل مجرد قدر ضئيل من الحرارة إلى النظام، يؤدي إلى تأثير كبير في درجة الحرارة (انظر الفصل الخامس).

يمكن لبصيرتنا عن الأصل الجزيئي للسعة الحرارية أن تكون أكثر نفاذاً متى ما تأملنا - كما هو الأمر دائماً - في توزيع الجزيئات على حالات الطاقة الموجودة. توجد في علم الفيزياء نظرية تدعى نظرية التذبذب والتبديد fluctuation-dissipation theorem، والتي تتضمن أن قابلية النظام لتبديد الطاقة (جوهرياً امتصاصها)، يتناسب مع مقادير التذبذبات حول متوسط قيمة معينة لخاصية مقابلة. والسعة الحرارية هي مصطلح تبديدي، فهي مقياس لقابلية المادة لامتصاص الطاقة التي تقدم إليها كحرارة. أما مصطلح التذبذب المقابل فهو انتشار كافة الجزيئات أو المكونات على حالات الطاقة المختلفة للنظام. وحينما تكون كل جزيئات النظام في حالة واحدة من حالات الطاقة، فليس هناك انتشار لهذه المكونات، و"التذبذب" لديها يساوي صفراً، واستجابة لذلك تكون السعة الحرارية للنظام صفراً هي الأخرى. وكما كنا قد رأينا في الفصل الأول أنه عندما $T = 0$ فإن الحالة المشغولة في النظام هي فقط الحالة الأدنى في الطاقة، لذا يمكننا أن نستنتج من نظرية التذبذب والتشتت أن السعة الحرارية، كما قد لوحظ، ستكون صفراً هي الأخرى. أما عند درجات الحرارة المرتفعة فمجمل الجزيئات تنتشر على عدة حالات ومن ثم، وكما قد لوحظ أيضاً، لاتكون السعة الحرارية صفراً.

في معظم الحالات، يزداد انتشار مكونات النظام (جزيئات النظام) بازدياد درجة الحرارة، ومن ثم، وكما قد لوحظ، فالسعة الحرارية تزداد بزيادة درجة الحرارة. ولكن

العلاقة هذه أكثر تعقيداً من الصورة التي تبدو لنا بها، وذلك لأنه قد تبين أن الدور الذي يلعبه انتشار الجزيئات يتضاءل بارتفاع درجة الحرارة، إذ إن السعة الحرارية، ومع أن ازدياد الانتشار يستمر، لم تزدد بنفس الوتيرة أو السرعة. بل إنه في بعض الحالات تتم موازنة الزيادة في الانتشار بدقة تامة بانخفاض قيمة ثابت التناسب الذي يربط الانتشار بالسعة الحرارية، فتستقر السعة الحرارية عند قيمة ثابتة. وهذه هي الحالة التي تحدث فيها مساهمات من كل الأنماط الأساسية للحركة: حركة الانتقال من موقع إلى آخر، وحركة الدوران، وحركة اهتزاز الجزيئات، والتي تستقر جميعها عند قيم ثابتة.

وحتى نفهم القيمة الفعلية للسعة الحرارية لمادة ما، والزيادة في الطاقة الداخلية، كنتيجة لارتفاع درجة الحرارة، فإننا بحاجة لأن نفهم، بدايةً، كيفية اعتماد مستويات الطاقة للمادة على تركيب هذه المادة. فبشكل عام، تتخذ مستويات الطاقة مواقع (قيم طاقية) متقاربة حينما تكون الذرات ثقيلة. وزيادة على ذلك، تكون مستويات طاقة الانتقال متقاربة جداً إلى الحد الذي تشكل عنده متصلاً شديد التلاصق، أما مستويات طاقة الدوران لجزيئات الغازات فهي متباعدة، ولكن مستويات طاقة الاهتزاز - تلك المرتبطة باهتزازات ذرات الجزيء الواحد - فتكون متباعدة أكثر وأكثر. ولذلك فإنه إذا ما سُخّنت عينة غازية فإن الجزيئات ستهيج مباشرة نحو حالات انتقالية أعلى (ببساطة تتحرك بشكل أسرع)، وفي كل الحالات العملية فإنها جميعاً تنتشر بسرعة على كثير من الحالات الدورانية (ببساطة تدور بشكل أسرع). وفي كل حالة من الحالات فإن طاقة الجزيئات، ومن ثم الطاقة الداخلية للنظام، تزداد برفع درجة الحرارة.

أما جزيئات المادة الصلبة (الجامدة) فهي لا تنتقل من موقع إلى آخر (أي لا تتزحزح عن مواقعها قيد أنملة) ولكنها تهتز في هذه المواقع، وتكتسب الطاقة عبر هذه الوسيلة. هذه الاهتزازات المتراكمة لكل جزيئات المادة الصلبة تكون تردداتها (عدد مرات حدوثها في زمن معين) أقل بكثير من ترددات الاهتزازات التي تقوم بها الذرات

داخل الجزيء، وبذلك يكون تهييجها وإثارتها أيسر بكثير. فما أن تمد المادة الصلبة بالطاقة حتى تتهيج الذرات، وتزداد شدة اهتزازاتها، ويزداد عدد الذرات الذي يتخذ مستويات مرتفعة من الطاقة، وذلك من خلال وصول توزيع بولتزمان إلى مستويات أرفع، ونسجل عندئذ النتيجة بالقول: إن درجة حرارة المادة الصلبة قد ارتفعت. وبالمثل فإنه تنطبق على السوائل ملاحظات مماثلة. وتجدر الإشارة إلى أن حركة جزيئات المادة السائلة غيرمقيّدة بالقدر الذي تعاني منه جزيئات المادة الصلبة. للماء سعة حرارية عالية، مما يعني أن رفع درجة حرارته يتطلب قدراً كبيراً من الطاقة. وعلى الضد من ذلك فالماء الساخن يختزن قدراً كبيراً من الطاقة الأمر الذي يهبط النظام عن سبب استخدامه في أنظمة التدفئة المركزية (فضلاً عن كونه رخيصاً)، وعن سبب بطء ارتفاع أو انخفاض درجة حرارة المحيطات، بما يتضمنه ذلك من تأثيرات على مناخنا.

وكما بيّنا فالطاقة الداخلية باختصار هي مجمل الطاقة الموجودة في النظام، وهي باختصار أيضاً مجموع طاقات كل الجزيئات وطاقات ما يحدث فيما بينها من تعاملات. أما إعطاء تفسير جزيئي للإنثالبي فإنه لأمر أصعب، وذلك لأن الإنثالبي خاصية مستنبطة للقيام بتتبع حسابيّ لشغل التمدد، وليس خاصية أصيلة كالطاقة الداخلية. ولهذا الغرض فمن الأفضل التفكير في الإنثالبي كمقياس للطاقة الكلية، ولكن دون أن ننسى أن هذا ليس صحيحاً بالكامل. باختصار فإنه ما أن ترتفع درجة حرارة النظام فإن جزيئاته ستشغل مستويات من الطاقة أرفع وأرفع، ونتيجة لذلك تزداد قيم كل من متوسط طاقاتها، والطاقة الداخلية، والإنثالبي. أما إعطاء تفسيرات جزيئية أصيلة ودقيقة فلا يتأتى إلا للخواص الأصيلة للنظام، كدرجة الحرارة أو الطاقة الداخلية أو -كما سنرى في الفصل القادم - الإنتروبي. كما لا يمكن إعطاء مثل هذه التفسيرات للخواص "الحسابية"، أي تلك الخواص التي استنبطت لجعل الحسابات أسهل.

لقد تم بناء القانون الأول بصورة أساسية على مبدأ حفظ الطاقة، أي على حقيقة أن الطاقة لا يمكن استحداثها (خلقها)، ولا إفناءها. لقوانين الحفظ –وهي القوانين التي تنص على عدم حدوث تغير لخاصية معينة - أصل عميق، والذي هو أحد أسباب انبهار العلماء، وخاصة الثيرموديناميكيين منهم، حينما لا يحدث شيئاً. توجد نظرية معتبرة هي نظرية نويثر Noether's theorem، وهي نظرية كان قد اقترحها الرياضي الألماني إمي نويثر Emmy Noether، المولود سنة ١٨٨٢م والمتوفى سنة ١٩٥٣م، والتي تنص على أنه يوجد لكل قانون حفظ تماثل مقابل له. وهكذا فإن قوانين الحفظ معتمدة على مظاهر متعددة لشكل الكون الذي نقطنه. وفي الحالة الخاصة بحفظ الطاقة فالتماثل هو ذلك التماثل الخاص بشكل الزمن. فالطاقة محفوظة لأن الزمن متماثل: أي أن الزمن ينساب بثبات، فهو لا يتجمع في حزم أو عناقيد لينقضي بصورة أسرع ومن ثم يفتت وينتشر لينقضي بصورة أبطأ. إن الزمن هو بعد متماثل التركيب. فلو كان للزمن أن يتجمع ثم يتبدد فإن الطاقة لن تكون محفوظة. ومن ثم فإن القانون الأول للثيرموديناميك مبني على مظهر عميق لكوننا، والثيرموديناميكيون الأوائل كانوا يَحْسُون شكله دون وعي منهم.

الفصل الثالث

القانون الثاني: الزيادة في الإنتروبي

The Second Law: The Increase in Entropy

حينما كنت أحاضر في الثيرموديناميك لطلاب الكيمياء لمرحلة البكالوريوس، كنت أبدأ بالقول إنه ليس ثمة قانون علمي أسهم في تحرير روح الإنسان أكثر من القانون الثاني للثيرموديناميك. ولدي أمل أن تروا من خلال هذا الفصل لماذا كانت هذه هي رؤيتي، بل أمل أكبر في أن توافقوني على ذلك.

يحظى القانون الثاني بسمعة أنه مبهم، وكذلك بسمعة رديئة من حيث إنه صعب جداً، وبأنه كاشف دقيق لدى المعرفة العلمية. وقد اشتهر الروائي والكيميائي السابق سي بي سنو C. P. Snow دون ريب، من تأكيده في روايته *الحضارتان The Two Cultures*[*]، إن عدم معرفة القانون الثاني للثيرموديناميك يعد مكافئاً لعدم قراءة ولو رواية واحدة من روايات شكسبير. ومع أنه توجد لدي في الحقيقة شكوك جادة حول ما إذا كان سنو نفسه قد فهم القانون الثاني، فإنني أتفق وإياه في هذه العاطفة الجياشة إزاء هذا القانون. فللقانون الثاني أهمية مركزية لكافة العلوم، ومن ثم لفهمنا للكون، فهذا القانون هو الذي يضع الأسس لفهم سبب حدوث *أي* تغيّر. وتبعاً لذلك، فليس هو فقط الذي

[illegible]

يجعلنا نفهم لماذا تتحرك آلةٌ، أو لماذا يحدث تفاعلٌ كيميائي، ولكنه هو أيضاً أساس فهمنا لكل تلك التداعيات الأخّاذة للتفاعلات الكيميائية، وللنشاطات العرقية والفنية والموسيقية التي عززت حضارتنا.

وكما قد رأينا في القانونين الصفري والأول، فإن صياغة وتفسير القانون الثيرموديناميكي، يفضيان بنا إلى تقديم خاصية ثيرموديناميكية للنظام: فدرجة الحرارة، T، تنبعث من القانون الصفري؛ والطاقة الداخلية، U، من القانون الأول. وبالمثل فالقانون الثاني يتضمن خاصية ثيرموديناميكية أخرى هي الإنتروبي (رمزها S). ولكي نجعل أفكارنا على دعائم ثابتة منذ البداية، فسيكون مساعداً لنا طوال هذا الفصل أن نأخذ في حسباننا أنه في الوقت الذي كانت فيه U مقياساً لكمية الطاقة التي يحوزها النظام، فإن S هي مقياس لجودة (كفاءة) هذه الطاقة؛ فالإنتروبي المنخفض يعني جودة مرتفعة للطاقة، والإنتروبي المرتفع يعني جودة منخفضة لها. وسنتوسع في هذا التفسير حتى نرى تداعياته في ثنايا هذا الفصل. أما في نهايته - ولكون الخواص T، وU، وS قد غدت واضحة - فسنكون قد استكملنا التعرف على مبادئ الثيرموديناميك، فالموضوع برمته يعتمد على هذه الخواص الثلاث.

النقطة الأخيرة في مجال حديثنا هذا، والتي ستتخلل كل هذا الفصل، هي أن قوة العلم تتجلى بالتجريد (الاستخلاص). لذلك، ومع أن أي ظاهرة طبيعية يمكن إدراكها من خلال المشاهدة القريبة لنظام محدد ومتماسك، فإن مجالات تطبيقاتها تتسع عبر التعبير عنها بكلمات مجردة. وبالتأكيد، سنرى في فصلنا هذا أنه مع أن القانون الثاني كان قد بُني من خلال الملاحظات على حقيقة عمليات سبك حديد الآلات البخارية بما هب ودب، فإنه حينما يعبر عنه بشكل تجريدي، يكون صالحاً لكل أنواع التغيرات. ويمكن التعبير عن ذلك بطريقة أخرى من خلال القول: إن الآلة البخارية تضبط طبيعة أيّ تغيّر بغض النظر عن ماهية الأساس المتماسك (أو سبك الحديد) الذي

يقوم عليه هذا التغيّر. إن كل نشاطاتنا، من هضم للطعام إلى إبداع في فن من الفنون، هي في ثيها مأسورة بروح العملية التي تجري في الآلة البخارية. فما هي هذه الآلة؟

ما الآلة البخارية، في شكلها الواقعي وليس المجرد، إلا واحدة من المشغولات الحديدية، فهي تتضمن غلاية وصمامات ومواسير (أنابيب) ومكابس. إلا أن روح الآلة البخارية، إلى حد ما، أبسط من ذلك: حيث إنها تتكون من مصدر طاقة حار (أي أن درجة الحرارة مرتفعة)، ومن تصميم يحوّل الحرارة إلى شغل (مكبس أو تربينة)، ومُصرِّف بارد (بالوعة باردة) يتم فيه التخلص من أي حرارة فائضة. وهذا المطلب الأخير، أي المُصرِّف البارد، لا يمكن عادةً إدراك المقصود به بصورة مباشرة، فهو قد لا يكون سوى ما هو محيطٌ مباشرةً بالآلة، وليس تصميماً خاصاً لهذا الغرض.

كان الفرنسيون في بدايات القرن التاسع عشر الميلادي، يشاهدون عبر القنال ما تقوم به إنجلترا من صناعة، وغدوا حاسدين لما تتمتع به من كفاءة متزايدة في استخدامها لمواردها الوافرة من الفحم، لضخ المياه التي تغمر مناجمها، ولتسيير مصانعها الناشئة. وفي تلك الأثناء طمح مهندس فرنسي شاب أن يقدم خدمة لاقتصاد وجيش بلاده، وذلك من خلال وضع الحلول لمشكلة محدودية كفاءة الآلة البخارية. هذا الشاب يدعى سادي كارنوت Sadi Carnot الذي ولد عام ١٧٩٦م وتوفي عام ١٨٣٢م. كانت المعرفة الرائجة آنئذ تبحث عن كفاءة أعلى من خلال اختيار مادة أخرى غير البخار، كالهواء مثلاً، تؤدي الشغل، وإلا الاستمرار في مخاطر العمل عند ظروف الضغوط العالية. وقد اعتمد كارنوت على الفكرة السائدة في ذلك الحين التي ترى أن الحرارة هي مائع غير قابل للوزن، ينجز شغلاً من خلال جريانه من المكان الساخن إلى البارد، تماماً كما يدير الماء أثناء هبوطه النواعير (الطواحين المائية). ومع أن نموذجه كان خاطئاً، إلا أنه نجح في الوصول إلى نتيجة مذهلة مفادها أن الشغل المنجز من الآلة البخارية لا يعتمد البتة على نوعية المادة المستخدمة، وإنما فقط على درجتي

حرارة المصدر الساخن الذي يمدنا بالحرارة، والبالوعة الباردة التي يتم عندها تصريف الحرارة الزائدة.

تُعرّف "كفاءة efficiency" الآلة البخارية - وعموماً الآلة الحرارية - على أنها نسبة الشغل المنجز إلى الحرارة الممتصة. ولذلك، فلو تم تحويل كل الحرارة إلى شغل فإن الكفاءة ستساوي 1 (100%)، ولو لم يتم تحويل إلا نصف الطاقة المعطاة إلى شغل، بحيث يتم طرح النصف الباقي في المحيط، فإن الكفاءة ستساوي 0.5 (50%). ولقد تمكن كارنوت من اشتقاق المعادلة الآتية للكفاءة القصوى لمحرك يعمل بين درجتي حرارة المصدر الساخن T_{source} والمُصرِّف البارد T_{sink}:

الكفاءة = ١ – درجة الحرارة المطلقة للمصرِّف/درجة الحرارة المطلقة للمصدر

$$Efficiency = 1 - T_{sink}/T_{source}$$

تنطبق هذه المعادلة ذات البساطة الواضحة على أي آلة ثيرموديناميكية حرارية كاملة بغض النظر عن كيفية تصميمها. وتحسب لنا الكفاءة النظرية القصوى، ولن تؤدي أي أعمال إصلاحية في التصميم المعقد للآلة، إلى إحداث أي زيادة في كفاءتها الحقيقية فوق هذه الحد.

لنفترض، على سبيل المثال، أن أحد محطات الطاقة تمد تربيناتها ببخار فائق التسخين عند 300°C (573 K)، وتسمح للحرارة الفائضة بالتسرب إلى المحيط عند درجة حرارة 20°C (293 K)، ستكون الكفاءة القصوى 0.46، بمعنى أن 46% فقط من الحرارة التي تم الحصول عليها من حرق الوقود، هي التي يمكن أن تتحول إلى كهرباء، وأنه ليس ثمة إمكانية لأن يؤدي أي تطوير هندسي للتصاميم إلى تجاوز هذه النسبة طالما بقيت درجتا الحرارة عند هذه القيم. إن الطريقة الوحيدة لرفع نسبة التحويل تتأتى إما من خفض درجة حرارة المحيط الذي تتم فيه عملية التصريف للحرارة المهدرة، وهو الأمر الذي لا يمكن تحقيقه من وجهة النظر الاقتصادية، وإما برفع درجة حرارة البخار.

وللحصول على كفاءة تامة، أي 100% فلابد من أن تكون درجة حرارة المحيط عند الصفر المطلق ($T_{sur} = 0$) أو أن تكون درجة حرارة البخار ما لا نهاية ($T_{steam} = \infty$)، وهو الأمر غير الوارد من الناحية العملية.

أسّس هذا التحليل الذي قدمه كارنوت خاصية عميقة للآلات الحرارية، ولكن نتيجتها كانت غريبة، بل ودخيلة على التعصبات الهندسية مما جعل تأثيراتها طفيفة في ذلك الوقت، كما هو عادة مصير الأفكار المنطقية التي تنشأ داخل المجتمع، حيث يتم إرسالها إلى ما يشبه منطقة الأعراف لتبقى منتظرة ما يؤول إليه مصيرها. ولكن في وقت متأخر من نفس القرن، وفي وقت كان عمل كارنوت قد لفّه النسيان، أضرمت النيران من جديد في الاهتمام بمسألة الحرارة، وتسيّد المسرح عملاقان نظرا إلى قضيّة التغيّر، وبالذات تحويل الحرارة إلى شغل، من منظور جديد.

العملاق الأول هو ويليام طومسون William Thomson، والذي صار اسمه في الأخير لورد كالفن Lord Kelvin، وقد ولد عام ١٨٢٤م وتوفي عام ١٩٠٧م، وهو الذي فكر مليّاً في التركيب الجوهري للآلات الحرارية. ففي حين أن العقول الأصغر قد تنظر إلى أن المصدر الحراري هو مربط الفرس في الموضوع، أو ربما المكبس الذي يتحرك صعوداً وهبوطاً بشكل قوي، فإن كالفن – كما سنسميه مع وجود قليل من المفارقة التاريخية – رأى الأمر بشكل مغاير: لقد عرَف ما هو خفيٌ عن الأعين على أنه الشيء الذي لا غنى عنه، علماً أن المصرِّف البارد – وهو عادة المحيط وليس شيئاً مصمماً – هو مربط الفرس. لقد أدرك كالفن أن إزالة المحيط ستوقف الآلة الحرارية في مساراتها. وحتى نكون دقيقين أكثر، فإن صياغة كالفن Kelvin statement للقانون الثاني للثيرموديناميك الكيميائي هي كالآتي (الشكل رقم ٣.١):

ليس ثمة عملية دائرية يمكن بواسطتها الحصول على حرارة من مصدر حار وتحويلها بكاملها إلى شغل.

بمعنى آخر، تفرض الطبيعة ضريبة على تحويل الحرارة إلى شغل، فلا بد أن يُدفع للمحيط جزء من الحرارة المأخوذة من مصدرها الساخن. ولا بد من وجود مصرّف بارد حتى ولو وجدنا صعوبة في تحديد المقصود بذلك، وحتى لو لم يكن دائما جزءاً متدنياً من تصميم الآلة. وحسب هذا المنظور، فإن أبراج التبريد في محطات توليد الطاقة لأكثر أهمية في عمل هذه المحطات من تلك المكونات التي تبدو وكأنها هي التي تسيّر هذه المحطات سواء كانت تلك هي تربيناتها المعقدة أو المفاعل النووي غالي الثمن.

أما العملاق الثاني فهو رودولف كلازيوس Rudolph Clausius، ولد عام ١٨٢٢م وتوفي عام ١٨٨٨م، وكان يعمل في برلين، فقد فكر ملياً في عملية أبسط، وهي تدفق الحرارة بين جسمين مختلفين في درجة الحرارة. فهو يدرك الظاهرة المألوفة في أن الحرارة تنساب بصورة تلقائية من الجسم الأعلى درجة حرارة إلى الجسم الأقل درجة حرارة. إن كلمة "تلقائي spontaneous" هي واحدة من الكلمات الشائعة التي سطا عليها العلم وأضفى عليها معنى أكثر تحديداً ودقة. تعني كلمة *تلقائي* spontaneous، في علم الثيرموديناميك، أن حدوث انتقال، أو مسيرة، أو تغير، لا يتطلب إنجاز أي شكل من أشكال الشغل. وبشكل عام، فكلمة *تلقائي* spontaneous تعني "طبيعي". وخلافاً للغة اليومية، فإن كلمة تلقائي لا تتضمن معنىً يدل على السرعة: *إنها لا تعني "سريع"*. كلمة "تلقائي في الثيرموديناميك توحي بوجود *ميل أو قابلية* tendency لدى التغيّر لأن يحدث ويأخذ مجراه. ومع أن بعض التغيرات التلقائية سريعة الحدوث (تمدد الغاز على سبيل المثال)، فإن البعض الآخر بطيء إلى حد تكاد تكون سرعة حدوثه غير قابلة للقياس (تحول الألماس إلى غرافيت على سبيل المثال). والتلقائية عبارة عن مصطلح ثيرموديناميكي يدل على ميل وقابلية العملية للحدوث، وليس بالضرورة على جعلها واقعة فعلياً. وتجدر الإشارة إلى أن علم الثيرموديناميك لا يظل صامتاً إزاء السرعة بل أبكماً. عند كلازيوس، ثمة ميل لدى الطاقة لأن تنساب

كحرارة من حيث تكون درجة الحرارة مرتفعة إلى حيث تكون منخفضة، غير أنه يمكن اعتراض هذه التلقائية أو كبحها إذا ما وضع في مسارها عازل.



[illegible]

ثم إن كلازيوس مضى قدماً ليدرك أن العملية العاكسة، أي انتقال الحرارة من نظام بارد إلى نظام ساخن - أي من نظام درجة حرارته منخفضة إلى نظام درجة حرارته مرتفعة - هذا الانتقال غير تلقائي. وبهذا أدرك وجود عدم تماثل في الطبيعة: مع أن لدى الحرارة ميل للانتقال من الساخن إلى البارد فإن العكس غير تلقائي. وبهذا صاغ العبارة البديهية الآتية والتي تعرف بصياغة كلازيوس للقانون الثاني للثيرموديناميك (الشكل رقم ٣،١):

لا تنتقل الحرارة من جسم منخفض في درجة الحرارة إلى جسم مرتفع في درجة الحرارة دون أن يصاحب ذلك تغيرٌ ما في مكان ما.

وبكلمات أخرى، يمكن نقل الحرارة في الاتجاه "الخطأ"، أي غير التلقائي، غير أن ذلك يتطلب شغلاً. وهذا في الواقع ما نعاينه يومياً: فتبريد الثلاجة refrigerator لمحتوياتها، هو في الحقيقة نقل للحرارة من مكان بارد هو الثلاجة إلى مكان ساخن هو المحيط الخارجي، ولكن لم يكن لهذه العملية أن تحدث لو لم يتم إنجاز شغل، هذا

الشغل يتحقق من خلال وصل الثلاجة بمصدر للطاقة، والتغيُّر النهائي هو حرق الوقود الذي يحدث عادة في مكان قصيّ عن الثلاجة، وهذا المكان هو الذي توجد فيه محطات توليد الطاقة الكهربائية".

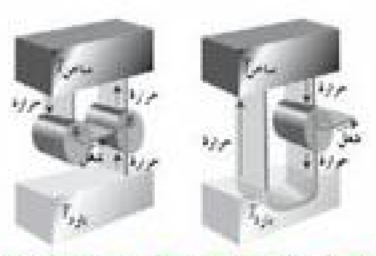
كلتا الصياغتين للقانون الثاني من قبل كالفن وكلازيوس ليستا إلا تلخيصاً لمشاهدات حيّة. لم يسبق وأن بنى أحد آلة حرارية دون وجود مصرِّف بارد، حتى ولو أنه لم يتم إدراك أن المصرف موجود أصلاً، وهو الجو المحيط بالآلة. كما أنه لم يُلحظ أبداً جسم بارد يغدو تلقائياً أسخن من محيطه. وبهذا فإن صياغتيهما ليستا في الحقيقة إلا قوانين طبيعية بالمعنى الذي يجعلني استخدم المصطلح كتلخيص لمشاهدات عديدة. ولكن هل القانون الثاني واحد أم اثنان؟ لماذا مثلاً لا نقول إن صياغة كالفن هي القانون الثاني، وصياغة كلازيوس هي القانون الثالث؟

الجواب هو أن الصياغتين متكافئتان منطقياً. بمعنى أن صياغة كالفن تتضمن صياغة كلازيوس، وصياغة كلازيوس تتضمن هي الأخرى صياغة كالفن. وسأفصل الآن جانبي هذا التكافؤ بين الصياغتين.

تخيل أولاً أنه تم وصل آلتين ببعضهما (الشكل رقم ٣.٢)، والآلتان تشتركان بمصدر ساخن واحد. وليس للآلة A مصرف بارد، بينما تمتلك الآلة B مصرفاً بارداً. تستخدم الآلة A لتسيير الآلة B. تشغل الآن الآلة A، وسنفترض للحظة، وخلافاً لصياغة كالفن، أن الحرارة التي يأخذها A من المصدر الساخن تتحول بكاملها إلى شغل. هذا الشغل يستهلك لنقل الحرارة من المصرف البارد للآلة B إلى المصرف الساخن الذي تشترك به الآلتان. النتيجة هي استعادة المصرف الساخن لطاقته التي

[illegible]

أخذت منه، إضافة إلى أي مقدار من الطاقة قد تكون الآلة B قد قدمته من مصرفها البارد. أي أن محصلة ما حدث، هو انتقال الحرارة من البارد إلى الساخن دونما حدوث تغيُّر ما في مكان آخر، وهو ما يخالف صياغة كلازيوس. وبهذا نجد أنه متى ما وجد أن صياغة كالفن خاطئة فإن صياغة كلازيوس ستكون هي الأخرى كذلك.



لننظر الآن إلى تداعيات إخفاق أو سقوط صياغة كلازيوس. نبني آلة بمصدر ساخن ومصرف بارد، ونشغل الآلة للحصول على شغل منها. في العملية ستتخلص من مقدارٍ من الحرارة وتضعها في المصرف البارد. وكجزء من التصميم، فثمة ترتيب معين يتم عبره، إعادة الحرارة التي تم التخلص منها في المصرف البارد إلى المصدر الحار، وذلك بالطبع خلافاً لما تقتضيه صياغة كلازيوس. وبهذا تكون محصلة ما جرى هو تحويل الحرارة إلى شغل دونما حدوث تغير ما في مكان آخر، إذ ليس ثمة محصلة تغيُّر في المصرف البارد، وهذا بالطبع يخالف ما تقتضيه صياغة كالفن. وبهذا نجد أنه متى ما وجد أن صياغة كلازيوس خاطئة فإن صياغة كالفن ستكون هي الأخرى كذلك.

مما سبق يتبين لنا أن دحض أي من الصياغتين يتضمن دحض الأخرى، ومن ثم فمنطقياً تكون الصياغتان متكافئتين، ونتعامل مع أيٍّ منهما على أنها صياغةٌ فينومولوجية phenomenological (ظاهراتية تعتمد على المشاهدة) مكافئة للقانون الثاني للثيرموديناميك.

ثمة موضوع جانبي مثير وهو أن النقاش حتى الآن مكننا من وضع تدريج حراري يستند بشكل أساسي على المشاهدات الميكانيكية، أي على فكرة ثيرمومتر يبنى من مجرد أثقال وحبال وبكرات. لعلك تتذكر أن القانون الصفري تضمن وجود خاصية أسميناها درجة الحرارة، ولكنها بمعزل عن التدريجات الافتراضية لكل من سيلزيوس وفهرنهايت، كما أنه تضمن إشارة إلى وجود تدريج أساسه علم الثيرموديناميك، ومع هذا فقد ظل التعريف معلقاً. لقد أدرك كالفن أن بإمكانه تعريف تدريج لدرجة الحرارة بدلالة الشغل وباستخدام معادلة كارنوت لكفاءة الآلة الحرارية.

سنرمز بالرمز ε (الحرف اليوناني إبسلون) لكفاءة آلة حرارية كاملة، وهي حاصل قسمة الشغل المنجز على الحرارة الممتصة. ويمكن قياس الشغل المنجز من الآلة بمعرفة المسافة التي ارتفعها ثقل مرفوع إلى الأعلى، تماماً كما قد رأينا أثناء مناقشة القانون الأول. كما يمكن قياس الحرارة الممتصة، على الأقل من الناحية المبدئية، من قياس سقوط الثقل. ولذلك، وكما رأينا في الفصل الثاني، فإنه يمكن قياس انتقال الطاقة كحرارة من ملاحظة مقدار الشغل الذي يجب إنجازه لتحقيق تغيّر محدد في حالة النظام في إناء غير منفذ للحرارة، أي إناء مكظوم (أدياباتي)، ومن ثم قياس الشغل الذي ينبغي إنجازه لنفس الغرض، ولكن في إناء منفذ للحرارة (دياثيرمي)، ويمثل الفرق بينهما الحرارة المنتقلة في العملية الثانية. ولذلك، ومن الناحية المبدئية، يمكن قياس كفاءة الآلة الحرارية من مجرد ملاحظة ارتفاع الثقل وسقوطه في سلسلة من التجارب.

نستطيع إعادة كتابة معادلة كارنوت لحساب كفاءة الآلة مرة ثانية مستخدمين الرمز ε الدال على الكفاءة لتكون:

الكفاءة = ١ – (درجة الحرارة المطلقة للمصرّف/درجة الحرارة المطلقة للمصدر)

$$\varepsilon = 1 - T_{sink}/T_{source}$$

ومنها فإن:

درجة الحرارة المطلقة للمصرف = (١ – الكفاءة) × درجة الحرارة المطلقة للمصدر

$$T_{sink} = (1 - \varepsilon)\, T_{source}$$

أي أن قياس درجة حرارة المصرف البارد، لا يتطلب منا سوى استعمال آلاتنا لقياس كفاءة الآلة (ε). فلو وجدنا مثلاً أن:

$$\varepsilon = 0.240$$

فهذا يعني أن درجة حرارة المصرف البارد لا بد وأن تساوي:

$$T_{sink} = 0.760 \times T_{source}$$

ما زالت درجة الحرارة المطلقة للمصدر T_{source} حتى الآن متروكة دون تحديد لقيمتها. ولحل هذه الإشكالية فإنه يمكننا اختيار نظام معين، شريطة أن يكون هذا النظام قابلاً لأن نختاره، ونعيد تكوينه مرات ومرات دون حدوث أي تغيّر في أي من خواصه في كل مرة من هذه المرات، (يطلق على النظام الذي من هذا النوع، اسم "النظام عالي القابلية للاستعادة highly reproducible system"). أي أنه نظام مضمون في عدم تغير خواصه، وموثوق به، لا أن يكون إبط فهرنهايت!! (لعلك تتذكر من الفصل الأول أننا قلنا إن فهرنهايت اختار الدرجة "100 الترمومتره لتمثل درجة حرارة جسمه هو شخصياً). بعد أن نختار هذا النظام نقرر أن درجة حرارته ذات قيمة معيّنة، ثم نستعمل هذا النظام على أنه هو المصدر الحراري للآلة. إن النظام المكوّن من الماء السائل النقي الوجود، وبشكل متزامن، في حالة توازن مع كل من بخاره وجليده هو

مثال ممتاز للنظام المنشود. وهذا ما يعرف باسم النقطة الثلاثية triple point وهي التي توجد عندها المادة، وفي الوقت نفسه، صلبةً وسائلةً وغازية، بحالة توازن. يُعرَّف هذا النظام (الماء الموجود بحالاته الثلاث) بأن درجة حرارته تساوي بالتمام 273.16 K. إن النقطة الثلاثية للماء هي خاصية ثابتة له: لا تتأثر النقطة الثلاثية بأي تغير يحدث في المحيط الخارجي، كالضغط، ولذلك فهي قابلة لأن تقاس مرات ومرات وتكون النتيجة هي نفسها دائماً، أي أنها عالية القابلية للاستعادة highly reproducible. الآن نعود إلى مثالنا. إذا ما نحن قسنا، وعبر سلسلة من المشاهدات للأثقال الساقطة، إذا ما قسنا كفاءة الآلة الحرارية، التي درجة حرارة مصدرها الساخن هي النقطة الثلاثية للماء، ووجدنا إثر هذه القياسات أن $\varepsilon = 0.240$ فسنكون قادرين على أن نستنتج أن درجة حرارة المصرف البارد لا بد وأنها كانت:

$$0.760 \times 273.16\ K = 208\ K$$

أي −65°C. إن خيار النقطة الثلاثية للماء لتحديد تدريج كالفن هو برمته خيار افتراضي، ولكنه يتميز بإمكانية تكراره من قبل كائن من كان وفي أي مكان في هذه المجرة دون أيّ غموض أو التباس، وذلك بسبب أن خواص الماء تبقى هي نفسها في كل مكان، دونما الحاجة لعمل ضبط لأي عامل من العوامل.

وفي الوقت الراهن صار تدريج سيلزيوس يُعرَّف بدلالة تدريج ذي أساس ثيرموديناميكي أعمق وذلك بمجرد أن نطرح منه مقداراً محدداً بدقة، وهو 273.16 K من درجة كالفن. واعتماداً على هذا وجد أن الماء، عند الضغط الجوي، يتجمد عند 273 K (ولكي نكون دقيقين أكثر، نقول إنه يتجمد عند أدنى من النقطة الثلاثية بمقدار 0.01 K تقريباً)، وهذه تعادل 0°C، وأنه يغلي عند 373 K، وهذه تعادل 100°C. ولكن هاتين الدرجتين لم تعودا "تعريفين" كما كان عهدهما حينما اقترح سيلزيوس تدريجه سنة 1742م، بل صار من اللازم أن تقاسا تجريبياً. وما زالت القيم الدقيقة لهما مفتوحة

للنقاش والباب لقياسهما بدقة مفتوحاً على مصراعيه، غير أن القيم التي يمكن الوثوق بها يبدو أنها:

- 273.152518 K (+0.002518°C) لدرجة تجمد الماء القياسية.
- 373.124 K (99.974°C) لدرجة غليان الماء القياسية.

وأخيراً يُحسن التنويه إلى أن درجة الحرارة الثيرموديناميكية تُدعى بين آونة وأخرى باسم "درجة حرارة الغاز الكامل perfect gas temperature". هذا الاسم الأخير أتى من خلال التعبير عن درجة الحرارة بدلالة خواص الغاز الكامل، وهو غاز افتراضي تنعدم بين جسيماته قوى التعامل أي قوى التجاذب والتنافر. ولقد انكشف أن درجة حرارة الغاز الكامل، هي نفسها درجة الحرارة الثيرموديناميكية".

والآن نبحث عن صياغة بديلة للقانون الثاني، وذلك بغية للقاعدة، لا سعياً وراء البهرجة الزائفة. إن التحدي الذي يواجهنا هنا هو إيجاد صياغة محكمة، وجامعة مانعة، تدمج لنا صياغتي كالفن وكلازيوس معاً. ولإجراء ذلك نسير على خطى كلازيوس، لنقدم دالة ثيرموديناميكية جديدة. هذه الخاصية هي الإنتروبي entropy، ويرمز لها بالحرف S. بالنسبة لكلمة "الإنتروبي" نفسها، فإننا لا نستفيد عملياً من معرفة أن أصلها وتاريخها، (أي معرفة إتمولوجيتها)، يعود إلى اليونانية، وأنها تعني "حالة انعطاف in turning"؛ أما اختيار الحرف S، والذي يوحي شكله، مصادفةً، بالانعطاف، فقد اعتمد فقط لأنه حرف لم يستعمل في ذلك الوقت لخاصية ثيرموديناميكية أخرى، ولأنه مناسب لقربه من أحرف الهجاء الإنجليزية الأخيرة، فهو جارٌ للحروف P وQ وR وT وU وW التي كانت كلها قد أنيطت بها مهام أخرى في مجال هذا العلم.

[illegible]

عدم الانتظام: لذا لن تكون هناك سوى زيادة طفيفة في الإنتروبي. وبهذا ففي كل حالة من هاتين الحالتين سيكون معقولاً أن أيّ تغير في الإنتروبي لا بد وأن يتناسب تناسباً عكسياً مع أسٍ ما لدرجة الحرارة (القوة الأولى، أي T بذاتها كما تبين وثبت، لا T^2 ولا أيّ شيء آخر أكثر تعقيداً)، بحيث يحدث أكبر تغير في الإنتروبي كلما كانت درجة الحرارة متدنية. وكذلك فإنه وفي كلٍ من الحالتين ستتناسب الزيادة في عدم الانتظام مع شدة العطسة (التي تمثل كمية الطاقة المنقولة كحرارة)، أو مع أسٍ ما لتلك الكمية (تبيّن وثبت أنها القوة الأولى). وبهذا، فمعادلة كلازيوس تتوافق مع هذا التمثيل، وعلينا أن نُبقي هذه المماثلة نصب أعيننا بقية هذا الفصل حينما نتأمل ونبحث في كيفية تطبيق مفهوم الإنتروبي، وحينما نسعى لإثراء وتعميق تفسيرنا له.

إن أيّ تغير في الإنتروبي هو نسبة الطاقة (بالجولات) التي نقلت من النظام أو إليه، إلى درجة الحرارة (بالكالفن) التي تم عندها هذا النقل، ولذلك فإن وحدته هي وحدة الجول لكل كالفن ($J\ K^{-1}$). فإذا غمسنا على سبيل المثال سخاناً قدرته[*] تساوي 1 kW أي كيلووات واحد، في خزان ماء درجة حرارته 20°C (293 K)، وشُغّل لمدة عشر ثوانٍ (10 s)، فإننا نزيد إنتروبي الماء بمقدار يساوي $0.034\ J\ K^{-1}$. إن إنتروبي كوب واحد (200 mL) من ماء يغلي - يمكن حسابه بطريقة أعمق من ذلك قليلاً - يفوق بمقدار $200\ J\ K^{-1}$ ما له من إنتروبي لو كانت درجة حرارته هي درجة حرارة الغرفة.

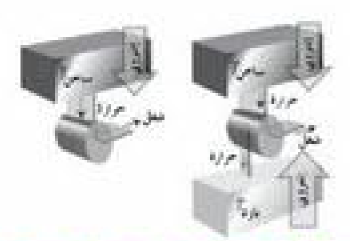
نحن جاهزون الآن للتعبير عن القانون الثاني بدلالة الإنتروبي، وسنبيّن أن صيغة واحدة فقط ستكون قادرة على أن تحتوي صياغتي كالفن وكلازيوس معاً. نبدأ باقتراح أن تكون العبارة الآتية هي نص القانون الثاني وسنسميها صياغة الإنتروبي:

يزداد إنتروبي الكون بحدوث أي تغير تلقائي

[illegible]

الكلمة السحرية هنا هي كلمة الكون universe. فهذه الكلمة تعني، كما هو الأمر دوماً في علم الثيرموديناميك، النظام مع محيطه. ولا يوجد أيّ قيد في أن يحدث نقصان في الإنتروبي، سواء لدى النظام أو لدى محيطه، ما دام أنه يوجد تعويض لذلك النقص في مكان آخر.

وحتى نرى أن "صياغة كالفن" مشمولةٌ في "صياغة الإنتروبي"، سنأخذ بحسباننا التغير في الإنتروبي الذي يحدث في قسمَيْ آلة حرارية ليس لديها مصرف بارد (الشكل رقم ٣.٣). فحينما تغادر الحرارة المصدر الساخن سيحدث نقص في إنتروبي النظام. وحينما يتم نقل الطاقة إلى المحيط كشغل، فلن يوجد تغير في الإنتروبي، وذلك لأن التغيرات في الإنتروبي قد حددت بدلالة الحرارة المنقولة، وليس الشغل المعمول. وسنفهم لاحقاً هذه النقطة أكثر حينما نلتفت إلى الطبيعة الجزيئية للإنتروبي. ولا بد من الانتباه هنا إلى أنه لا توجد أيّ تغيرات أخرى. ولذلك فالتغير الإجمالي هو نقصٌ في إنتروبي الكون، وهذا مخالف للقانون الثاني. ونتيجة لذلك فإن أيّ آلة دون مصرف بارد لن تستطيع أن تنجز شغلاً.



وحتى ترى أن الآلة التي لديها مصرف بارد تستطيع أن تنجز شغلاً، علينا التفكير بآلة حرارية حقيقية. وكما ذكرنا سابقاً، فإنه كلما غادرت الطاقة المصدر الساخن سيحدث انخفاض في الإنتروبي، في حين أن تحويل جزء من الحرارة إلى شغل لا يحدث تغيراً في الإنتروبي. ولكن إذا لم نحوّل كل الطاقة إلى شغل، فبإمكاننا التخلص من جزء منها كحرارة في المصرف البارد. وفي هذه الحالة ستحدث زيادة في إنتروبي المصرف البارد، فإذا ما كانت درجة حرارته منخفضة بقدر كافٍ – بمعنى أنها مكتبة هادئة بالقدر المطلوب –، فإنه حتى القدر الطفيف من الحرارة الملقاة في المصرف ستؤدي إلى زيادة في إنتروبي المصرف كافية لإلغاء النقص الذي حصل في إنتروبي المصدر الحراري. ولذلك فإنه على وجه الإجمال، يمكن أن تكون ثمة زيادة في إنتروبي الكون، ولكن بشرط وجود مصرف بارد يحدث داخله ما يؤدي إلى إنتاج مساهمة إيجابية. هذا هو السبب الكامن وراء اعتبارنا أن المصرف البارد يُعدّ جزءاً حيوياً من الآلة الحرارية: لا يمكن زيادة الإنتروبي إلا بوجود المصرف البارد، ولا يمكن للآلة أن تنجز شغلاً، ما لم تكن العملية إجمالاً عكسية. إنه ليس غير مُجدٍ وحسب بل أسوأ من ذلك، أن تكون أنت من يحرك الآلة حتى تنجز لك شغلاً!

وهكذا يتبيّن لنا، مما أوضحناه سابقاً كما نأمل، أن الجزء من الطاقة المسحوب من المصدر الساخن، والذي يجب التخلص منه بإلقائه في المصرف البارد، والذي لا يكون من ثم متاحاً لأن يتحول إلى شغل، هذا الجزء لا يعتمد إلا على درجتي حرارة المصدر والمصرِف. بل تبيّن ما هو أكثر من ذلك، وهو أن أدنى قدر من الطاقة ينبغي

التخلص منه، ومن ثم الحصول على أقصى قدر من كفاءة الآلة في تحويلها الحرارة إلى شغل، تحدده لنا بدقة معادلة كارنوت[1].

لنظر الآن إلى صياغة كلاوزيوس من زاوية الإنتروبي. حينما تغادر كميةٌ محددة من الطاقة الجسمَ البارد كحرارة فإن الإنتروبي سينقص، وهذا النقص سيكون كبيراً بسبب أن درجة حرارة الجسم منخفضة (إنه مكتبةٌ هادئةٌ). وحينما تحل نفس الكمية من الحرارة على الجسم الساخن، فستنافذ سيزداد الإنتروبي، ولكن هذه الزيادة ستكون قليلة، بسبب أن درجة الحرارة مرتفعة (إنه شارعٌ صاخبٌ). وهذا يعني أن الزيادة في إنتروبي الجسم الساخن ليست ضئيلة وحسب، بل إنها وبالتأكيد أقل من النقص في إنتروبي الجسم البارد. وتبعاً لذلك، فإن محصلة ما حدث هو نقصٌ في الإنتروبي، إذن فالعملية غيرتلقائية، وهذا بالضبط ما تضمنته صياغة كلاوزيوس.

وهكذا نرى أن مفهوم الإنتروبي يحتوي كلتا الصياغتين الفينومولوجيتين المتكافئتين للقانون الثاني، وأنه يعمل كمَعْلَم للتغير التلقائي. ومن بين جميع التغيُرات

[illegible]

الممكن تخيل حدوثها، فإن التغير الممكن حدوثه فعلياً feasible change، يحدده لنا القانون الأول والطاقة الداخلية. إن العملية الممكن حدوثها فعلياً هي فقط تلك التي تحافظ على ثبات طاقة الكون. ومن بين هذه التغيرات الممكن حدوثها فعلياً، التغير التلقائي spontaneous change الذي يحدده لنا القانون الثاني والإنتروبي: إن العملية الممكن حدوثها فعلياً لا تكون تلقائية إلا إذا كان حدوثها يزيد من إنتروبي الكون.

إنه لمن المثير أن مفهوم الإنتروبي قد أقلق الفيكتوريين[1] كثيراً. فبإمكانهم فهم حفظ الطاقة، كونهم يستطيعون أن يسلِّموا أن الله عندما خلق الخليقة قد وهب العالم ما قدَّره له بطريقة معصومة عن الزلل، أي بالضبط بالقدر الكافي، أي القدر المناسب لكل الأزمان. فماذا عساهم إذن فاعلون مع الإنتروبي الذي يبدو أنه بصورة أو بأخرى يزداد بطريقة يتعذر تجنبها؟ سيقولون: من أين طلع علينا هذا الإنتروبي؟ لماذا ثمة شيء من هبات الله كميته ليست مضبوطة ولا مقدرة بشكل كامل وخالد؟

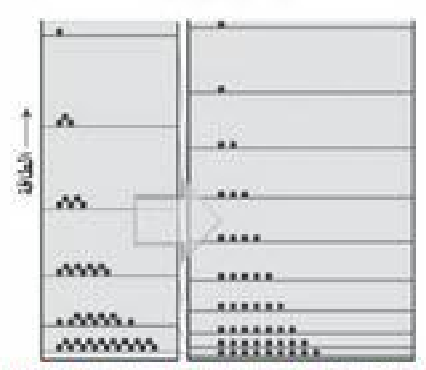
حلُّ هذه الأمور ولتعميق إدراكنا لمفهوم الإنتروبي يتطلب الأمر منا العودة إلى التفسير الجزيئي للإنتروبي، وإلى تفسير الإنتروبي كمقياس لعدم الانتظام بصورة من الصور.

آخذين في البال أن الإنتروبي مقياسٌ لعدم الانتظام، حيث يمكن التنبؤ، وإلى حدٍ ما بسهولة، بالتغيُّر الذي يحدث له نتيجةً حدوث عدد من العمليات، على الرغم

[illegible]

من أن حساب القيمة العددية الفعلية، يأخذ من الجهد أكثر مما يحتاجه عرضنا للموضوع هنا. فعلى سبيل المثال، سيؤدي التمدد الأيزوثيرمي (ثابت الدرجة الحرارية) للغاز، إلى توزيع جزيئات هذا الغاز، والطاقة الثابتة لهذه الجزيئات، في حيّز أكبر حجماً مما كان قبل التمدد. وتبعاً لذلك سيصبح النظام أقل انتظاماً وترتيباً، ونقصد بذلك تدني إمكانياتنا وفُرَصنا لأن نتنبأ تنبؤاً ناجحاً عن مكان وطاقة جزيء بذاته في خطوة معيّنة، الأمر الذي يترتب عليه زيادة في الإنتروبي.

ويمكن الوصول إلى النتيجة نفسها بطريقة أخرى أكثر تعقيداً، وهي طريقة تعطينا وصفاً أو تصويراً أكثر دقة لما يعنيه، في حقيقة الأمر، "عدم الانتظام أو عدم الترتيب disorder". يتم ذلك من خلال النظر إلى الجزيئات على أنها موزعة على مستويات طاقة تكون مميّزةً لجسيمات موجودة في حيّز شبيه بصندوق. ويمكن اللجوء إلى ميكانيكا الكم لإجراء الحسابات الخاصة بهذه المستويات المسموح بها. (يختزل هذا الأمر في نهاية المطاف بحساب أطوال الموجات القائمة standing waves التي يمكن حشرها بين جدارين صلبين، ومن ثم تفسر هذه الأطوال الموجيّة على أنها الطاقات). ومن ثم فالنتيجة المركزية هنا هي أنه كلما تباعدت الجدران فإن مستويات الطاقة تنهار، وتغدو أقلّ تباعداً (الشكل رقم ٤. ٣). وتكون بلايين من مستويات الطاقة هذه مشغولة (مسكونة) بالجزيئات عند درجة حرارة الغرفة، وتوزيع السكان يقدمه لنا توزيع بولتزمان الخاص بدرجة الحرارة تلك. وكلما اتسع الصندوق فإن توزيع بولتزمان ينتشر أو يتناثر على عدد أكبر من المستويات، وستتدنى احتمالية قدرتنا على تحديد من أيّ مستوى من المستويات أتى جزيء تم اختياره بطريقة عمياء. هذه الريبة (الشك أو عدم التأكد) المتزايدة في التحديد الدقيق للمستوى الذي يشغله جزيء ما، هي في حقيقة الأمر، ما نعنيه بقولنا إنه حدث "عدم انتظام disorder" للنظام، وهي أيضاً عبارة عن انعكاس واستجابة لإنتروبي متزايد.



وثمة صورة مماثلة لذلك حينما يتغير الإنتروبي بفعل ارتفاع درجة حرارة الغاز. فالحسابات الثيرموديناميكية الكلاسيكية السهلة المعتمدة على تعريف كلازيوس تفضي بنا إلى توقع حدوث زيادة في الإنتروبي بارتفاع درجة الحرارة. ويمكن تفهم هذه الزيادة من المنظور الجزيئي، فارتفاع درجة الحرارة مع ثبات الحجم، يجعل لتوزيع بولتزمان ذيلاً أطول، عاكساً بذلك احتلال الجزيئات لمدىً أوسع من مستويات الطاقة. ومرة أخرى، فإن تدني احتمالية قدرتنا على تحديد من أيّ مستوى من المستويات أتى جزيء تم اختياره بطريقة عمياء، هي انعكاس واستجابة لحدوث زيادة في عدم الانتظام، ومن ثم الإنتروبي مرتفع.

هذه النقطة الأخيرة تجعل الباب مشرعاً للسؤال عن مقدار (قيمة) الإنتروبي عند درجة حرارة الصفر المطلق (0 = T). فحسب توزيع بولتزمان فإنه عندما 0 = T فلا يحدث احتلالٌ (شَغْلٌ) إلا للحالة الأدنى (حالة الخمود) للنظام. يعني ذلك أننا قادرون على أن نكون متأكدين تأكداً قطعياً أن اختيارنا الأعمى سيكون حتماً من حالة الخمود الوحيدة تلك: ومن ثم فلن ينتابنا مقدار خردلٍ من ريبة (شك أو عدم تأكد) في توزيع الطاقة أو في الجزم بأن الإنتروبي يساوي صفراً.

أمّا التساؤلات الكميّة لهذه المسائل (أي كم هو مقدار الإنتروبي؟ وبكم تزداد أو تنقص؟) فقد تصدى لها لادويغ بولتزمان Ludwig Boltzmann الذي افترض أنه يمكن حساب ما يسمى *الإنتروبي المطلق* ***absolute entropy*** لأي نظام بمعادلة بسيطة للغاية هي:

$$S = k \log W$$

حيث k هو ثابت بولتزمان، ذلك الذي واجهناه سابقاً في الفصل الأول عند الحديث عن العلاقة بين β و T، وبالتحديد نقصد المعادلة: β = 1/kT، ليظهر لنا هذا الثابت مرة أخرى مؤكداً ببساطة أن التغيّرات في الإنتروبي، حينما تحسب بهذه المعادلة، ستكون قيمها العدديّة هي نفس تلك القيم المحسوبة بواسطة معادلة كلازيوس[7]. أما الكمية W فذات أهمية أعظم، فهي التي تقيس عدد الطرق التي يمكن أن تترتب بها جزيئات النظام، وتكون طاقتها هي نفسها فيها جميعاً (W، وهو الحرف الأول من كلمة Weight، ويعني وزن أو ثقل الترتيب). إن تطبيق هذه المعادلة أصعب بكثير من تطبيق معادلة الثيرموديناميك الكلاسيكي، وتنتمي حقيقةً إلى حقل الثيرموديناميك الإحصائي

---

[7] [illegible]:

change in entropy = [illegible]

[illegible]:

S = log k

[illegible]

الذي هو ليس من بين موضوعات هذا الكتاب. ولكن يعنينا من ذلك أن نقول إنه يمكن استعمال معادلة بولتزمان لحساب كلٍ من الإنتروبيات المطلقة للمواد، خاصةً تلك البسيطة التركيب كالغازات، ولحساب التغيّرات في الإنتروبي المصاحبة لعدة تغيرات، مثل التمدد والتسخين. وفي جميع الأحوال نقول واثقين: إن المعادلات التي تحسب التغيّرات في الإنتروبي ما هي إلا صورٌ مطابقة، بالتمام والكمال وبالضبط، لتلك المستنتجة من تعريف كلازيوس، وإنّا لقادرين على أن نثق بأن الإنتروبي الكلاسيكي والإنتروبي الإحصائي هما شيء واحد.

وإنها لملاحظة هامشيّة وذات تاريخ شخصيّ، أن المعادلة S = k log W منقوشة على شاهد ضريح بولتزمان، باعتبار أنها أروع ما يمكن نقشه على ضريحه، ومع أنه لم يتم كتابة هذه المعادلة أبداً على نحو بيّن (الفضل هذا الأمر يعود إلى ماكس بلانك Max Plank)، إلا أنه يستحق ثنائه حتى وإن لم نستحق نحن ذلك.

ثمة نقائص عديدة فيما سبق علينا الإقرار بها. فبما أن معادلة كلازيوس لا تفيدنا إلا بمعرفة التغيّر في الإنتروبي، فإنها تتيح لنا فرصة قياس إنتروبي المادة عند درجة حرارة الغرفة مقارنةً بقيمتها عند الصفر المطلق (T = 0). وفي كثير من الحالات تعكس القيمة التي تم حسابها عند درجة حرارة الغرفة، ضمن حدود الخطأ التجريبي، تلك القيمة التي تم حسابها بواسطة معادلة بولتزمان، وذلك باستخدام المعلومات التي تم الحصول عليها عن الجزيئات من الدراسات الطيفية، من مثل أطوال الروابط وزواياها. ولكن يوجد في بعض الحالات تناقض أو تعارض يجعل الإنتروبي الثيرموديناميكي الكلاسيكي مختلفاً عن الإحصائي.

سبق لنا أن افترضنا، دون تعليق، أن الحالة الأدنى طاقةً ليست سوى حالة واحدة لا غير؛ حالة خمود واحدة تكون فيها W = 1 عند T = 0، وأن الإنتروبي عند هذه الدرجة يساوي صفراً وهذا يعني، حسب اللغة (طريقة التعبير) العملية لميكانيكا

الكم، أننا افترضنا أن الحالة الخامدة كانت "غير متعددة (متكررة) non-degenerate".
إلا أن الحقيقة في بعض الأوضاع ليست هكذا، حيث قد توجد فيه عدة حالات للنظام تمثل الحالة الخامدة. وبإمكاننا القول إن الحالات الخامدة لمثل هذه الأنظمة تكون *عالية التعدد (التكرار) highly degenerate* للحالة الخامدة، وسنرمز للحالات القابلة لتلك الأدنى طاقةً بالرمز D. (سأعطي عمّا قليل مثالاً تحليلياً). إذا ما كان هناك عدد من مثل هذه الحالات قدره D، فإنه حتى عند الصفر المطلق لن تكون لدينا سوى فرصة واحدة في D للتنبؤ عن جواب لسؤال يقول: من أيٍّ من هذه الحالات المتساوية الطاقة degenerate states أتى جزيءٌ تم اختياره بطريقة عمياء؟ ولذلك فثمة عدم انتظام في النظام حتى عند الصفر المطلق (T = 0)، أي أن إنتروبي النظام ليس صفراً وهذا الإنتروبي، الذي هو ليس صفراً، لنظام ذي حالات عديدة متساوية في الطاقة، وذلك عند الصفر المطلق (T = 0)، هذا الإنتروبي يسمى *فضلة (باقي) إنتروبي residual entropy* النظام.

يوفر لنا أول أكسيد الكربون مثالاً سهلاً لفضلة الإنتروبي. فالجزيء أول أكسيد الكربون، CO، توزيعٌ للشحنات الكهربائية متجانس بقدر كبير، (باختصار نقول إن قطبيته لا تستحق الذكر)، كما يتميّز بضآلة الفروقات في الطاقة حينما يكون ترتيب جزيئاته، وهو بحالته الصلبة بهذا الشكل:

...CO CO CO...

أو بهذا الشكل:

...CO OC CO...

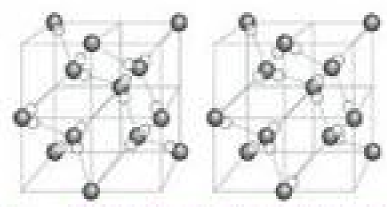
[illegible]

أو بأيِّ ترتيب آخر عشوائيِّ الاتجاه. وبكلمات أخرى نقول إن حالة الخمود لأول أكسيد الكربون الصلب لها من الحالات التي تساويها في الطاقة الشيء الكثير. ولو لمكن كل جزيء من أن يتخذ واحداً من الاتجاهين، وكان عدد الجزيئات يساوي N، فإن $D = 2^N$. ولذلك فإنه حتى ولو لم يكن لدينا سوى غرام واحد فقط من أول أكسيد الكربون الصلب، حيث يكون عدد الجزيئات 2×10^{22}، فإن هذا التعدد في الحالات المتساوية الطاقة أبعد بكثير من أن يكون قابلاً للتجاهل أو الإهمال! (حاول أن تحسب قيمة D من المعادلة السابقة وسترى). قيمة فضلة الإنتروبي (أي قيمة الإنتروبي المتبقي) لهذ الغرام الواحد، والتي تساوي k log D، ستكون $0.21\ J\ K^{-1}$، وهذه القيمة متوافقة، وبشكل جيد، مع القيمة المستنتجة عملياً.

عدا الاستفادة من بساطته لتوضيح وعرض الفكرة المذكورة، فإن أول أكسيد الكربون الصلب يبدو وكأنه مجرد مثال عالي القذارة ولا يحظى بولع واهتمام فعليّين. ولكن ثمة مادة أخرى معروفة وبالغة الأهميّة وذات تعددية عالية في مستويات الخمود المتساوية الطاقة highly degenerate: هذه المادة هي الثلج ice. ربما لم يخطر على بالنا قط أن نفكر بأن الثلج هو مادة صلبة ذات عدة مستويات متساوية في الطاقة، غير أنه في الحقيقة ذو عدة مستويات متساوية في الطاقة، وهذه التعددية ناجمة عن مواقع ذرات الهيدروجين حول كل ذرة أوكسجين.

يبين الشكل رقم (٣.٥) الأصل الذي نشأت منه هذه التعددية للثلج. كل جزيء ماء هو H_2O، وفيه رابطتان بين H وO (O-H)، قصيرتان، وقويتان، ومكونتان لزاوية بينهما تساوي نحو 104°. وجزيء الماء متعادل كهربائياً، ولكن الإلكترونات ليست متوزعة بشكل متجانس، فلكل ذرة أوكسجين ثمة محصلة لشحنة سالبة على أي من جانبيّ الجزيء، وبالمقابل فإن كل ذرة هيدروجين تكون ذات محصلة شحنة موجبة، وسبب ذلك أن ذرة الأوكسجين، تعاني من جوع للإلكترونات، فتجذب نحوها الإلكترونات الخاصة

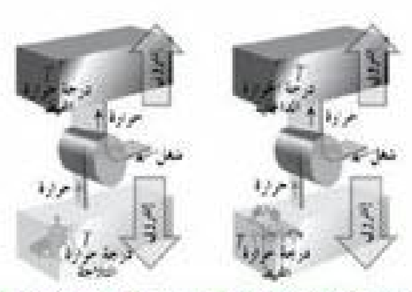
بالهيدروجين، حيث إنها ذات سالبية كهربائية أعلى. وفي الثلج يحاط كل جزيء بجزيئات أخرى عبر تنظيم رباعيّ الأوجه (السطوح) tetrahedral arrangement، ولكن ذرات الهيدروجين، المشحونة جزئياً بشحنات موجبة طفيفة، والخاصة بجزيء محدد، تكون متجلية نحو أحد الخانتين السالبين جزئياً لذرة أوكسجين جزيء آخر من الجزيئات المجاورة لهذا الجزيء المحدد. هذا الربط يسمى *الرابطة الهيدروجينية hydrogen bond*، التي تكتب بالشكل: O ⋯ H-O. وهذا الربط هو المسؤول عن فضلة إنتروبي الثلج، لأنه توجد عشوائية في أن يكون هذا الربط بشكل O ⋯ H-O أو أن يكون بشكل O-H ⋯ O. لكل جزيء ماء توجد رابطتيّ O-H (ولذا فهو معروف على أنه جزيء H_2O)، ولكن لديه أيضاً رابطتيّ O ⋯ H تصله بجزيئين جارين، ولكن أيّ اثنين هما القصيرتان وأي اثنين هما الطويلتان فهذا أمره عشوائيّ تقريباً. وحينما يتم التحليل الإحصائي لهذه العشوائية، أو لهذا العامل المتغير، يظهر لنا أن فضلة الإنتروبي لغرام واحد من الماء لا بد وأن تكون $0.19\ J\ K^{-1}$، وهذه القيمة متوافقة، وبشكل جيد، مع القيمة المستنتجة عملياً.



نشأ مفهوم الإنتروبي من خلال ما يحدث من عمليات في الآلات الحرارية heat engines ، والمضخات الحرارية heat pumps ، والثلاجات refrigerators. وكما قد رأينا للتو أن عمل الآلة الحرارية ناشئ عن الحرارة المعطاة للمصرف البارد ، والتي تؤدي إلى فوضى تعمل على التعويض، بل عموماً بأكثر من ذلك، عن أيّ نقص في الإنتروبي يتسبب به أخذ الطاقة بهيئة حرارة من المصدر الحار. ونرى من معادلة كارنوت التي بيّنت لنا كيفية حساب الكفاءة، أنه يمكن إحراز أقصى كفاءة متى ما كان المصدر الحار بأسخن ما يمكن، والمصرَف البارد بأبرد ما يمكن. ولذلك، فإنه يتحقق في الآلة الحرارية، ونقصد بها، إضافةً إلى الآلات التقليديّة ذات المكابس، التربينات البخاريّة أيضاً، إحراز أقصى كفاءة باستخدام بخار فوق مُسخّن superheated steam. والغاية الأساسية وراء أن يكون التصميم هكذا هي أن يقلّل ارتفاع درجة حرارة المصدر من الانخفاض في الإنتروبي الناجم عن سحب الحرارة منه (فمن أجل أن تمضي عطستك دون أن يشعر بها أحد فيحسن بك ألا تفعلها إلا في شارع شديد الاكتظاظ يسوده أقصى ما يمكن من الضجيج)، بحيث إن ما ينبغي إنتاجه من الإنتروبي في المصرف البارد ليعوض عن ذلك النقص، يكون بأقل ما يمكن، وذلك ليتاح استعمال قدر أكبر من الطاقة لإنجاز الشغل الذي صُنع المحرك من أجله.

إن الثلاجة refrigerator، ليست سوى جهاز أو تصميم لنزع الحرارة من جسم ونقلها إلى المحيط الخارجي لهذا الجسم. هذه العملية لا تحدث من تلقاء نفسها (أي أنها غير تلقائية)، لأنها تؤدي إلى إنقاص الإنتروبي. ولذلك قلنا حينما نسحب (ننزع) حرارة من جسم بارد (هذا الجسم هو الكتلة البادئة في مثالنا للعطس)، سيحدث نقص كبير في الإنتروبي. وحينما نعطي هذه الحرارة للمحيط الساخن فستحدث في الإنتروبي زيادة أقل من النقص الذي حدث بفعل نزع الحرارة من الجسم البارد، والسبب هو أن درجة حرارة المحيط أعلى (هذا المحيط هو الشارع المكتظ والضاج في مثالنا للعطس). وبهذا فمحصلة ما يحدث للإنتروبي هو نقصٌ فيه. وكنا قد لجأنا إلى هذا الجدل نفسه عندما ناقشنا صياغة كلازيوس للقانون الثاني، تلك الصياغة التي تنطبق انطباقاً مباشراً على هذه المنظومة. وقد يكون مفيداً أن نعيد صياغة عبارة كلازيوس بطريقة أخرى، وإن كانت فجّة : الثلاجات لا تعمل ما لم تشغّلها.

يتطلب تحقيق زيادة في الإنتروبي منح المحيط طاقة تفوق تلك المأخوذة من الجسم البارد (كما لو أنه توجب عليك أن تجعل عطستك مسموعة في الشارع المكتظ الذي يسوده الضجيج!). وإنجاز هذا الأمر يتطلب منا أن نضيف المزيد والمزيد إلى الطاقة المتدفقة. وهذا يمكننا تحقيقه من خلال إنجاز شغل على النظام، إذْ إن هذا الفعل سيمنح النظام مزيداً من الطاقة (الشكل رقم ٣.٦). فحينما تنجز شغلاً على النظام فإن طاقته ترتفع إلى حرارة، مضافاً إليها شغل، بمعنى work + heat، ومجموع الطاقة هذا يتم إطلاقه نحو المحيط الدافئ. وإذا ما أنجزنا على النظام قدراً كافياً من الشغل، فإنه سينجم عن إمداد المحيط بقدرٍ كبيرٍ من الطاقة، ازدياداً كبيراً في الإنتروبي، والمحصلة النهائية ستكون ازدياد الإنتروبي، وهذا ما يجعل العملية قابلة للحدوث (تلقائية). وبالتأكيد فإن إنجاز شغل يُمكِّن الثلاجة من أن تعمل يتطلب حدوث عملية تلقائية في مكان ما، كتلك التي تحدث بعيداً في محطة توليد الكهرباء.



يتم تسجيل كفاءة الثلاجة على أنها "معامل الأداء coefficient of performance" للمنظومة. وتعرف هذه الكمية بنسبة الحرارة المنزوعة من الجسم البارد إلى الشغل الذي ينبغي بذله لتحقيق هذا النزع. فكلما ارتفعت قيمة هذا المعامل كلما قلت قيمة هذا الشغل المطلوب، ومن ثم كلما قلت الطاقة التي علينا سحبها من محطة انتاجها، وهذا يعني أن الثلاجة أكثر كفاءة. وبعملية حسابية مماثلة لتلك في ثاني هوامش هذا الفصل، [illegible] فيمكننا أن نخلص إلى أنه لأي منظومة تكون فيها درجة حرارة الجسم (الطعام) تساوي T_{cold} ودرجة حرارة المحيط (المطبخ) هي $T_{surroundings}$ فإن أفضل معامل أداء يمكن لهذه المنظومة تحقيقه هو:

معامل الأداء (الثلاجة) = ١ ÷ (درجة الحرارة المطلقة للمحيط / درجة الحرارة المطلقة للبارد − ١)

$$\text{Coefficient of performance (refrigerator)} = 1 \div (T_{surroundings}/T_{cold} - 1)$$

فعلى سبيل المثال، إذا ما كان الجسم البارد هو ماء درجة حرارته 0°C (273 K)، والثلاجة في مكان درجة حرارته 20°C (293 K)، فإن معامل الأداء سيساوي 14، ومن

لأجل نزع طاقة قدرها لـ 10 من الماء، وهو القدر الكافي لتجميد نحو g 30 منه عند الظروف التالية، فسنحتاج إلى بذل شغل يقدر بنحو لـ 0.71. إن الواقع الفعلي للثلاجات أنها أقل كفاءة من ذلك، وما هذا، على الأقل، ناتج عن تسرب الحرارة من الخارج إلى داخل الثلاجة، ومن عدم مصاحبة كل الطاقة المعطاة لإنجاز شغل لمسار الطاقة. إن التكييف الهوائي لا يعدو عن أن يكون تثليجاً، وهذا الحساب يبين لماذا تشغيله باهظ الثمن، وضار بيئياً. وهكذا، حينما تبرع الطبيعة Nature في استخدامها للقانون الثاني، فإن الأمر يتطلب قدراً كبيراً من الطاقة لمواجهة الطبيعة.

حينما تشتغل الثلاجة فإن الطاقة المعطاة للمحيط، هي مجموع تلك المنزوعة من الجسم البارد، مع تلك المستخدمة لتشغيلها. وهذه الملحوظة هي الأساس الذي تعمل *المضخة الحرارية heat pump* اعتماداً عليه، ذلك الجهاز الذي يدفئ مكاناً ما (كوسط المنزل) من خلال ضخ حرارة من الخارج إلى الداخل. المضخة الحرارية هي، من الناحية المبدئية، ثلاجة يكون فيها المحيط الخارجي هو الجسم الذي يُبرَّد، ونقل الحرارة يتم بحيث يكون نحو الداخل، وكأن ما يهمنا هنا هو الجزء الخلفي من الثلاجة وليس داخلها. ويُعرف معامل أداء المضخة الحرارية على أنه نسبة مجمل الطاقة المتجة كحرارة مضخوخة نحو الحيِّز المراد تدفئته (عند درجة حرارة تساوي $T_{interior}$)، إلى الشغل الذي عُمل لتحقيق هذا الضخ. وعلى نفس منوال الحسابات التي أجريت في ثاني وخامس هوامش هذا الفصل، (والتي سيترك أمر إجراءها هنا للقارئ)، يتبيّن أن أفضل معامل أداء، حينما تكون $T_{surroundings}$ هي درجة حرارة الحيِّز الذي انتزعت منه الحرارة، هو:

معامل الأداء (المضخة الحرارية) = ١ ÷ (١ - الدرجة الطاقة للمحيط /درجة الحرارة الداخل)

$$\text{Coefficient of performance (heat pump)} = 1 \div (1 - T_{surroundings}/T_{interior})$$

ولذلك فإنه إذا كانت درجة حرارة المكان المراد تدفئته تساوي 20°C (293 K) والمحيط عند درجة حرارة تساوي 0°C (273 K)، فإن معامل الأداء يكون 15. ولذلك فحتى

تتمكن من إدخال J 1000 نحو الداخل لن تحتاج لإنجازه سوى J 67 من الشغل، إن المضخة الحرارية ذات القياس 1 kW تسلك سلوك مدفئة ذات مقاس 15 kW.

كنا قد بدأنا هذا الفصل زاعمين أننا جميعاً لسنا سوى آلات بخارية. مع تفسير "للآلة البخارية" مجرداً تجريداً كافياً ومؤكدة صحته. وأينما استحضر تركيب من عدم انتظام (فوضى)، فإنه لا بد وأن يكون قد سبق بواسطة إنتاج عدم انتظام أكبر في مكان آخر، بحيث تتحقق محصلة زيادة في عدم انتظام الكون، شريطة فهم عدم الانتظام حسب الطريقة المعقدة التي وضعناها. وهذا الأمر هو حقيقة جليّة للآلة الحرارية الفعلية كما كنا قد رأينا. ولكنها في الواقع حقيقة كونية.

فعلى سبيل المثال يؤدي احتراق الوقود الهيدروكربوني في آلة الاحتراق الداخلي إلى إنتاج غازات تشغل حجماً يفوق بألفي مرة الحجم الذي كان يشغله الوقود السائل المتماسك قبل احتراقه، (بل وبستمائة مرة إضافية إذا ما نحن أخذنا بالاعتبار الأوكسجين الذي تم استهلاكه). وإضافة إلى ذلك ستنتج طاقة حرارية يتم تبديدها (تشتيتها) في المحيط الخارجي. وتصميم الآلة يستغل هذا التبديد (التشتيت) كعدم انتظام ويستفيد منه، على سبيل المثال، لتشييد مبنى من كومة ذات تنظيم أو ترتيب متدني من الطوب (باللهجة الدارجة الطابوق) bricks، أو لتسيير تيار كهربائي (إلكترونات تتحرك بشكل منظّم) عبر دائرة كهربائية.

يمكن أن يكون الغذاء وقوداً، وعندئذ يكون التبديد (التشتيت) الناجم عن ازدياد في الإنتروبي هو تأيض الطعام metabolism of food، وتبديد (تشتيت) الطاقة الناتجة عن الأيض، والتصميم الذي أفضى إلى هذا التبديد (التشتيت)، ليست رزمة من المكابس pistons والتروس الناقلة للحركة gears، ولكنها المسارات والطرق الكيميائية الحيوية في الجسم. إن البناء الذي تسبب هذه المسارات بانبثاقه أو نشوئه قد يكون بروتيناً تم تشييده من حموض أمينية، ولذلك فنحن ننمو حينما نأكل. وقد تكون

التركيبات من نوع مختلف: فقد تكون أعمالاً فنية. باعتبار أن البناء الآخر، الذي يمكن إيجاده من الاندماج مع الطاقة الناتجة عن البلع ingestion والهضم digestion، يتألف من نشاط كهربائي منتظم في المخ تم الحصول عليه من نشاط كهربائي وعصبي عشوائي. ولذلك فحينما نأكل نغدو خلاقين، فنبدع أعمالاً في الفن والأدب والفهم.

إن الآلة البخارية بمعناها الصرف كتصميم يولد حركة مُنظَّمة (شغلاً)، وذلك عبر السحب (الجر) للطاقة المبددة أو المشتتة، إنما هي القسر لكل ما يجري في أجسامنا من عمليات. وفوق ذلك، فإن الآلة البخارية العظيمة في سمائنا، أي الشمس، لهي أحد أعظم ينابيع البناء. نحن كلنا نقتات على ما نقوم به من تبديد (تشتيت) للطاقة، ووجودنا أحياء يجعلنا ننشر في محيطنا عدم الانتظام: أي ليست ثمة إمكانية لنا أن نعيش بغير وجود محيطنا. وقد عبّر جون دون John Donne في تأمله الفكري السابع عشر، دون أن يدري، عن نسخة من نسخ القانون الثاني وذلك حينما كتب، قبل كارنوت وجول وكالفن وكلازيوس بقرنين من الزمان، بأنه ليس ثمة إنسان يمكن أن يكون كجزيرة (يقصد أن يكون منفرداً لوحده دون محيط)[*].

الفصل الرابع

الطاقة الحرة*: توفّر الشغل

Free Energy: The Availability of Work

الطاقة والمجّان؟ لا، وبالتأكيد. لا! فكيف يمكن للطاقة أن تكون مجّانية؟ بالطبع يكمن الجواب في النواحي الفنية (التكتيكية)، فنحن لا نقصد بقولنا: *الطاقة الحرة free energy* أن الطاقة ليست بذات قيمة نقدية، ففي الثيرموديناميك، نقصد بهذا الوصف تلك الطاقة التي تمتلك الحرّية في أن تنجز شغلاً، عوضاً عن أن تهرع على غير هدى إلى خارج النظام كحرارة.

كما قد رأينا أنه حينما يحدث احتراق عند ثبات الضغط، فالطاقة التي تنتج كحرارة تتمثل بالتغيّر في إنثالبي النظام. ومع أنه قد يوجد تغيّر ذو قيمة محددة في الطاقة الداخلية للنظام، فإن النظام في واقع الأمر لا بد وأن يدفع للمحيط "ضريبة tax"، لأن جزءاً من الطاقة الداخلية لا بد وأن يستهلك لإبعاد المحيط عن النظام بعملية التمدد، وذلك ليتسنّى له توفير حيّز تشغله النواتج في حالة كهذه، فإن الطاقة التي يمكن إطلاقها كحرارة، ستكون أقل من التغيّر الذي حدث في الطاقة الداخلية. كما أنه توجد هناك احتمالية وجود "ضريبة مسترجعة tax refund"، وذلك حينما يكون الحيّز الذي تشغله النواتج أقلّ حجماً من ذلك الذي كانت تشغله المتفاعلات مما يفضي إلى انكماش النظام. وفي مثل هذه الحالة فإن المحيط هو من سينجز شغلاً على النظام، وهو ما يعني

* [illegible]

ازدياد طاقة النظام، وهذا ما يجعل النظام قادراً على إطلاق قدر من الحرارة يفوق ذلك الذي يُعطيه التغيّر في الطاقة الداخلية، أي أن النظام يعيد تدوير الشغل الوارد إليه ليكون بهيئة حرارة صادرة عنه. وباختصار نقول: إن الإنتالبي هو آلة حاسبة للحرارة تأخذ بحسبانها آلياً (أوتوماتيكياً) الضريبة المدفوعة أو المسترجعة كشغل، وتبيح لنا حساب الناتج الحراري دونما حاجة لحساب مساهمات الشغل على انفراد.

إن السؤال الذي يفرض نفسه علينا الآن هو بخصوص ما إذا كان على النظام أن يدفع ضريبة للمحيط حتى يتمكن من إنجاز شغل. أيمكننا الحصول على كامل التغيّر في الطاقة الداخلية كشغل، أم لا بد من نقل بعض هذا التغيّر إلى المحيط كحرارة، فلا يكون المتوفر لإنجاز الشغل إلا ما هو أقل من التغيّر الذي حصل؟ وحتى تتاح للنظام فرصة إنجاز شغل، هل يجب دفع ضريبة بشكل حرارة؟ بل حتى هل ثمة إمكانية لوجود ضريبة مسترجعة، بحيث نكون قادرين على الحصول على شغل أكثر مما نتوقعه حسب التغيّر الفعلي في الطاقة الداخلية؟ باختصار وبصورة مماثلة لدور الإنتالبي، هل ثمة خاصية ثيرموديناميكية تركز على محصلة الشغل عوضاً عن محصلة الحرارة التي تنتج عن عملية ما؟

كنا قد وجدنا، من خلال القانون الأول، تلك الخاصية الثيرموديناميكية المناسبة للحرارة، وسمّيناها الإنتالبي. وسنجد، من خلال القانون الثاني والإنتروبي، تلك الخاصية الثيرموديناميكية المناسبة للشغل وسنرحب اليوم باسمها. نحن واثقون من ذلك لأننا نعرف أنه يمكن لأي عملية أن تنجز شغلاً متى ما كانت تلقائية: إن حدوث العمليات غير التلقائية يحتاج بحد ذاته إلى شغل، ولذلك نؤكد دائماً أن هذه العمليات لغرض إنجاز شغل، هي أسوأ من غير مجدية .

[illegible]

وعلينا من أجل أن نعرّف العمليات التلقائية أن نتذكر دوماً أهم سمة للقانون الثاني، وهي إدامة النظر وتركيزه على ما يطرأ على إنتروبي الكون، أي إلى مجموع إنتروبيات النظام والمحيط. فحسب القانون الثاني، يصاحب التغيّر التلقائي ازدياداً في إنتروبي الكون. والنتيجة الهامة من وراء التأكيد على كلمة "الكون" هي أنه يمكن لعملية ما أن تكون تلقائية ومنجزة لشغل حتى ولو أدى حدوثها إلى نقص في إنتروبي النظام شريطة أن تحدث زيادة أكبر في إنتروبي المحيط ومن ثم يكون الإنتروبي الإجمالي قد ازداد. فحيثما رأينا نقصاناً تلقائياً في الإنتروبي، كما هو الأمر حينما يُشيَّد بناء، أو تتكون بلّورة، أو ينمو نبات، أو تنبثق فكرة، فإنه حتماً ودائماً لا بد وأن يكون قد صاحب هذا النقص في إنتروبي النظام إزدياد أكبر في الإنتروبي في مكان آخر.

ولكي نعرف ما إذا كانت عملية ما تلقائية، ومن ثم قادرة على إنتاج شغل، فلا بد أن نعرف ما يصاحب هذه العملية من تغيرات في إنتروبي كلٍ من النظام والمحيط. إنه لمن غير المناسب القيام بالعمليات الحسابية مرتان منفصلتان، أحدهما للنظام، والثانية للمحيط. ولكن إذا ما كنا جاهزين لحصر اهتمامنا في أنواع معينة من التغيرات، فإنه ثمة طريقة لدمج العمليتين الحسابيتين في عملية واحدة، وتنجز الحسابات من خلال تركيز النظر على خواص النظام فقط. ومن خلال السير في هذا الطريق، سيكون بمقدورنا التعرّف على الخاصية الثيرموديناميكية المنشودة لغرض تقدير كمية الشغل الذي يمكن الحصول عليه دونما الحاجة لحساب "ضريبة الحرارة" على انفراد.

الخطوة الذكية هي أن ندرك أننا لو قصرنا التغيرات فقط على تلك التي تحدث عند ثبات كل من درجة الحرارة والحجم، فإن التغيّر في إنتروبي المحيط يمكن التعبير عنه بدلالة التغيّر في الطاقة الداخلية للنظام. ويعزى سبب ذلك أنه عند ثبات الحجم، لا توجد وسيلة لتغيير الطاقة الداخلية لنظام مغلق إلا عبر تبادل الطاقة مع المحيط كحرارة ولا غير، وهذه الحرارة هي التي تستخدم لتغيير إنتروبي المحيط ولحساب مقدار هذا التغيّر بواسطة معادلة كلاوزيوس للإنتروبي.

حينما تتغيّر الطاقة الداخلية لنظام مغلق ثابت الحجم بمقدار ΔU، فإن كل هذا التغيّر في الطاقة يكون ناجماً عن تبادل حراري مع المحيط. فلو أن الطاقة الداخلية للنظام كانت قد ازدادت (مثلاً، لو أن $\Delta U = +100\ J$)، فمن المؤكد أن حرارة مساوية لهذا التغيّر في الطاقة الداخلية قد انتقلت من المحيط إلى النظام. أي أن المحيط فقد هذا القدر من الطاقة كحرارة، ومن ثم سيكون إنتروبي المحيط قد تغيّر بمقدار $-\Delta U/T$، وهذا نقصان. ولو أن الطاقة الداخلية للنظام كانت قد نقصت (مثلاً، لو أن $\Delta U = -100\ J$)، فمن المؤكد أن حرارة مساوية لهذا التغيّر في الطاقة الداخلية قد انتقلت من النظام إلى المحيط. أي أن المحيط اكتسب هذا القدر من الطاقة كحرارة، ومن ثم سيكون إنتروبي المحيط قد تغيّر بمقدار $+\Delta U/T$، وهذا ازدياد. ولذلك فإن التغيّر الإجمالي في إنتروبي الكون في كلا الحالتين سيكون:

$$\Delta S\ (total) = \Delta S - \Delta U/T$$

حيث ΔS هو التغيّر في إنتروبي النظام. إن مكونات هذه المعادلة هي خواص النظام فقط. عمّا قليل سنستعملها بالصورة:

$$-T\ \Delta S\ (total) = \Delta U - T\ \Delta S$$

حيث قد ضرب طرفاها في $-T$ ثم غُيِّر ترتيب حدود طرفها الأيمن.

ولترتيب الحسابات، نقدم الآن طاقة النظام الداخلية وإنتروبيه مجتمعين. يسمى هذا الجمع *طاقة هلمهولتز Helmholtz energy*، ويرمز لطاقة هلمهولتز بالرمز A، والصورة الرياضية هي:

$$A = U - TS$$

كان الألماني هيرمان فون هلمهولتز Herman von Helmholtz فيسيولوجياً وفيزيائياً، ولد سنة ١٨٢١م وتوفي سنة ١٨٩٤م، وهو من صاغ نص قانون حفظ الطاقة، وله مساهمات هامة في علم الإحساس وعمى الألوان والنقل العصبي والسمع والثرموديناميك.

عند ثبات درجة الحرارة فإن التغيّر في طاقة هلمهولتز يعزى للتغيرات في الطاقة الداخلية والإنتروبي بحيث إن:

$$AA = AU - TAS$$

تماماً كما كنا قد وجدنا قبل قليل فيما يخص (total) TAS – . ولذلك فما التغيّر في A إلا شكلاً مقنعاً للتغيّر في الإنتروبي الإجمالي للكون عند ثبات درجة حرارة النظام وحجمه. وبسبب أن التغيّر التلقائي يعكس تغيّراً إيجابياً (ازدياداً) في إنتروبي الكون، وذلك حينما يكون اهتمامنا منصباً على العمليات التي تحدث عند ثبات لدرجة حرارية والحجم، فإن المعنى الضمنيّ الهام لهذه النتيجة هو أن التغيّرات التلقائية تعكس حدوث نقص في طاقة هلمهولتز *الخاصة بالنظام*. ومن المهم هنا عدم نسيان أن اشتراط ثبات درجة حرارة النظام وحجمه، هو الذي أتاح لنا التعبير عن التلقائية بدلالة خواصه، وتحديداً طاقته الداخلية ودرجة حرارته وإنتروبيّه.

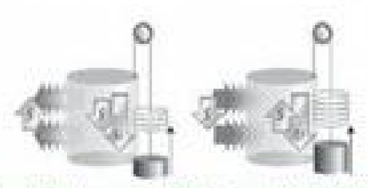
قد يبدو وكأن التغيرات التلقائية تعكس حدوث انخفاض في قيمة خاصية معينة، ففي حياتنا اليومية تميل الأشياء نحو الأسفل أو الانخفاض، وليس نحو الأعلى أو الارتفاع. ولكن يحسن بنا ألا تنخدع بما يغرينا به الشائع والمألوف، فميل A الطبيعي للانخفاض ما هو إلا من نتاج تعريفنا لها. وبسبب أن طاقة هلمهولتز تمثل نسخة مُقنَّعة لإجمالي إنتروبي الكون فمعاكسة الاتجاه من "ارتفاع في الإنتروبي الكلي" إلى "انخفاض في طاقة هلمهولتز" ما هو ببساطة سوى انعكاس للكيفية التي عرفنا بها طاقة هلمهولتز. فلو فحصنا المعادلة الخاصة بحساب AA، غير آبهين باشتقاقها، فسنجد أن الحصول على قيمة سالبة لها يتحقق حينما يحدث انخفاضٌ في الطاقة الداخلية (AU سالبة) وزيادة في الإنتروبي (AS موجبة). وعندئذ قد نقفز إلى استنتاج أن الأنظمة تميل نحو طاقة داخلية أدنى وإنتروبي أعلى. وهذا استنتاج خاطىء. فحقيقةُ أن التغيّر التلقائي يفضل أن تكون AU سالبة مردّها أن AU، من خلال AU / T –، تمثل في حقيقة الأمر

مساهمة إنتروبي المحيط. إن المعيار **الوحيد** للتغيّر التلقائي في الثيرموديناميك هو ازدياد إنتروبي الكون ولا شيء غيره.

وكما أن علامة تلقائية التغيّر هي طاقة هلمهولتز، فإن لهذه الطاقة دوراً هاماً آخراً يكمن في: **إنها تنبئنا عن أقصى شغل يمكن الحصول عليه بفعل عملية تحدث عند ثبات درجة الحرارة**. وهذا أمر يمكن فهمه بسهولة، فمن معادلة كلاوزيوس للإنتروبي (T / سح = ΔS) معاداً ترتيبها إلى الصورة (T ΔS = سح) نرى أن T ΔS هو الحرارة المنقولة إلى المحيط في عملية عكسية، في حين أن ΔU يساوي مجموع الحرارة والشغل المتبادلان فيما بين النظام ومحيطه، والفرق بينهما بعد السماح لانتقال الحرارة، أي ΔU − T ΔS، هو التغيّر في الطاقة نتيجةً لإنجاز شغل فقط. وهذا هو السبب الكامن وراء تسمية طاقة هلمهولتز باسم "دالّة الشغل work function" ووراء إعطائها الرمز A، كون كلمة "Arbiet" الألمانية التي تبدأ بالحرف A تعني "شغل". ومع هذا فإن أكثر أسمائها شيوعاً هو مسمى ***الطاقة الحرّة free energy***، الذي ينبئنا عمّا هو موجود في النظام من طاقة حرة لإنجاز الشغل، أو بعبارة أخرى عمّا هو موجود في النظام من طاقة تمتلك الحرية لأن تنجز شغلاً.

ما أن نفكر بطاقة هلمهولتز من زاوية طبيعتها الجزيئية إلا وتصبح النقطة الأخيرة أكثر وضوحاً. وذلك يمثل ما تبيّن لنا في الفصل الثاني من أن الشغل هو الحركة المنتظمة في المحيط، كما في تحرك كل ذرات الثقل في نفس الاتجاه. إن وحدات الحد TS في التعريف الذي تبين لنا منه أن A تساوي TS − U هي نفس وحدات الطاقة التي تقيس U، ويمكننا النظر إليها على أنها مقياس للطاقة المخزونة بطريقة غير منتظمة في نظام تمثل فيه U كامل الطاقة. ومن ثم فالفرق بين U وTS (TS − U) هو الطاقة المخزونة بشكل منتظم. بمقدورنا أن نفكر بالطاقة المخزونة بطريقة منتظمة على أنها تلك الطاقة المتاحة لإحداث حركة منتظمة في المحيط (شغل). ولذلك فليس ثمة طاقة حرة لأن تنجز شغلاً غير الفرق بين U وTS (TS − U)، وهي تلك الآتية من الطاقة الكلية مضافةً إليها طاقة "عدم الانتظام".

ثمة طريقة أكثر دقة لفهم طاقة هلمهولتز، وتتمثل في أن نفكر في مغزى ومعنى التغيرات في قيمتها. لنفترض حدوث عملية في نظام معيّن، وأن هذه العملية تسببت في تغيير الطاقة الداخلية بمقدار ΔU وفي الوقت نفسه أدت إلى حدوث نقص في الإنتروبي (أي أن ΔS سالبة). لن تكون هذه العملية تلقائية، ومن ثم قادرة على إنجاز الشغل، ما لم يزد إنتروبي المحيط بمقدار تعويضي، هو بالتحديد ΔS (الشكل رقم ٤.١). ولتحقيق هذه الزيادة، فإن بعضاً من التغيّر في الطاقة الداخلية لا بد أن يُطلق كحرارة، وذلك لأننا نعرف أن التبادل الحراري هو الشيء الوحيد الذي يؤدي إلى تغيير الإنتروبي. وحسب معادلة كلاوزيوس فإن إحراز زيادة في الإنتروبي بمقدار ΔS يتطلب أن يطلق النظام كمية من الحرارة قدرها $T\Delta S$. وهذا يعني أن ما يمكن إنجازه من شغل هو فقط $\Delta U - T\Delta S$.



[illegible]

وبناءً على هذه المناقشة، فإن $T\Delta S$ هي الضريبة التي يفرضها المحيط على النظام حتى يعوّض النظامُ عن الانخفاض الذي حدث في إنتروبيه، فلا يبقى للنظام من أجل إنجاز شغل سوى المقدار $\Delta U - T\Delta S$. ولكن لو افترضنا أن إنتروبي النظام قد يزداد خلال العملية، هنا تكون العملية تلقائية أصلاً، وبذلك فليس ثمة ضريبة يتوجب على

النظام دفعها للمحيط. وفي الحقيقة فالأمر هنا أفضل من مجرد عدم دفع ضريبة، إذْ قد يسمح المحيط لنفسه أن يمد النظام بحرارة وذلك لأنه بمقدوره أن يتحمل نقصاً في إنتروبيته ما دام إنتروبي الكون سيكون قد ازداد. وبكلمات أخرى، إن النظام قد يحظى بضريبة مسترجعة. هذا الدفق من الطاقة على هيئة حرارة يزيد الطاقة الداخلية للنظام بمقدار يمكن استغلاله لإنجاز مزيد من الشغل والذي يمكن إنجازه بدونه. وهذا الوضع متضمن أيضاً في تعريف طاقة هلمهولتز، إذْ لمّا تكون قيمة ΔS سالبة فإن قيمة $(-T\Delta S)$ ستكون موجبة، وستمثل كمية مضافة إلى الطاقة الداخلية عوضاً عن أن تكون مطروحةً منها، وستكون ΔA أكبر من ΔU. في هذه الحالة، سيكون الشغل الذي يمكن إنجازه أكبر من ذاك الذي يمكن إنجازه من ΔU فقط.

ولو تناولنا الموضوع بمثال يتضمن أرقاماً لاتضحت الصورة أكثر. فحينما يتم حرق لتر واحد (1 L) من الغازولين (وقود السيارات) فسينتج غاز ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء، وسيكون التغيّر في الطاقة الداخلية 33 MJ، وهذا يبيّن لنا أنه لو تم الحرق عند ثبات الحجم (أي في إناء مصمت ومقفل بإحكام)، عندئذ فإنه سيتم تحرير طاقة قدرها 33 MJ كحرارة. والتغير في الإنثالبي سيكون أقل من التغير في الطاقة الداخلية بمقدار 0.13 MJ. هذا المقدار يبين لنا أنه لو تم الاحتراق في إناء مفتوح للمحيط الجوي، فما سيتم تحريره من حرارة عندئذ لن يكون بأقل من 33 MJ إلا بقدر طفيف (في الحقيقة أقل بمقدار 0.13 MJ). وهكذا نلاحظ أن الحرارة المحررة في الحالة الثانية أقل، لأن طاقة مقدارها 0.13 MJ قد استهلك لإنجاز شغل الدفع بالمحيط الجوي بعيداً، حتى يتم توفير حيّزٍ للغازات الجديدة الناتجة، فيصبح المتبقي ليتحرر كحرارة أقل. وسيصاحب الاحتراق ازدياداً في الإنتروبي، لأن كمية الغازات الناتجة تفوق كمية الغازات المتفاعلة (مقابل استهلاك كل 25 جزيئاً من غاز O_2 يتم إنتاج 16 جزيئاً من غاز CO_2 و18 جزيئاً من بخار H_2O، مما يعني أن المحصلة هي زيادة قدرها تسعة جزيئات غازية)، وقد وجد

أن $\Delta S = +8\ kJ\ K^{-1}$. وتبعاً لذلك، سيكون مقدار التغير في طاقة هلمهولتز هو $-35\ MJ$. ولذلك، فلو حدث الاحتراق في آلة فإن أقصى شغل يمكن الحصول عليه لن يتجاوز بأي حال $35\ MJ$. لاحظ أن هذه القيمة أكبر من قيمة ΔU، وسبب ذلك هو أن الزيادة في إنتروبي النظام فتحت المجال لنيل النظام مكافأة من المحيط (ضريبة معادة) بشكل دفق حراري يضاف إلى ΔU، وهذا سيخفض إنتروبي المحيط مع بقاء التغيّر الإجمالي في الإنتروبي موجباً. إن الأمر شبيه بالقول إنك تستعيد مقابل كل ميل تقطعه بسيارتك شيئاً من الضريبة التي دفعت لجابي الضرائب الذي سمح لك بدخول الطريق السريع، ولكن هذا الذي تحصل عليه هو من الطبيعة وليس من جابي الضرائب.

ما زال نقاشنا يدور حول كل أنواع الشغل، ومن ضمنها شغل التمدد[*]. ولكن في كثير من الحالات لا يكون هذا النوع من الشغل هو الذي يحظى بعنايتنا واهتمامنا، وإنما أنواع أخرى من الشغل، كالشغل الكهربائي الذي تنتجه الخلايا الكهروكيميائية، أو الشغل الذي تنجزه عضلاتنا أثناء حركتنا. وبالضبط، مثلما أن الإنثالبي ($H = U + pV$) يستخدم لاحتواء شغل التمدد بصورة آلية حينما لا يكون هذا الشغل محط اهتمامنا المباشر، فمن الممكن تعريف نوع آخر من الطاقة الحرة يحتوي هو الآخر شغل التمدد بصورة آلية (أوتوماتيكية)، ليتركز انتباهنا على بقية أنواع الشغل. تُعرّف **طاقة غبس الحرة Gibbs free energy**، والتي يرمز لها بالحرف G، على أنها:

$$G = A + pV$$

يُعدّ الأمريكي جوزيه ويلارد غبس Josiah Willard Gibbs المولود سنة ١٨٣٩م والمتوفى سنة ١٩٠٣م، والذي تنسب هذه الخاصية إليه، ويكل إنصاف من الآباء المؤسسين لعلم الثيرموديناميك. عمل غبس في جامعة ييل Yale University طوال حياته، وقد

---

[*] [illegible]

اشتهر بقلة الكلام والظهور أمام العامة، ونُشر عمله المكثف والصورغ بمهارة ودقة عاليتين في المجلة التي تعدّها الآن مغمورة (*محاضر أكاديمية كونكتكت للعلوم* *The Transaction of the Connecticut Academy of Science*)، ولم يحظ هذا العمل بالتقدير الذي يستحق إلا بعد أن قام خلفاؤه بتفسيره.

بنفس الطريقة التي بُنيّنا عبرها التغيّر في طاقة هلمهولتز، ΔA، عن مجمل الشغل الذي يمكن لعملية أن تنجزه عند ثبات درجة الحرارة، فإن التغير في طاقة غبس، ΔG، ينبئنا عن شغل غير التمدد non-expansion work، الذي يمكن لعملية أن تنجزه عند ثبات درجة الحرارة والضغط. ومثلما أنه من غير الممكن حقيقةً تقديم تفسير جزيئي للانتالبي، والذي ما هو في الحقيقة غير آلة حاسبة ذكية، فإنه من غير الممكن أيضاً تقديم تفسير جزيئي لطاقة غبس. وإنه ليكفي لأغراضنا هنا أن نفكر بها كطاقة هلمهولتز، على أنها مقياس للطاقة المخزونة بطريقة منتظمة ومن ثم حرة لأن تنجز شغلاً.

سبق لنا أنا استعملنا في الفقرة السابقة كلمة "مثلما" عند تطرقنا إلى أنه من غير الممكن إعطاء تفسير جزيئي لطاقة غبس، وتوجد "مثلما" أخرى علينا ملاحظتها في هذه الفقرة، فمثلما أن طاقة هلمهولتز هي تعبير مُقَنَّع للتغيّر الإجمالي في إنتروبي الكون حينما تحدث عملية عند ثبات الحجم، وهذا يذكرنا بما سبق أن حددناه وهو أن:

$$\Delta A = -T\,\Delta S(\text{total})$$

مع تمييز أن العملية التلقائية يصاحبها نقص في A، فإن طاقة غبس هي تعبير للتغيّر الإجمالي في إنتروبي الكون حينما تحدث عملية عند ثبات الضغط، ومن ثم فإن:

$$\Delta G = -T\,\Delta S(\text{total})$$

وبهذا فإن معيار التلقائية لعملية ثابتة الضغط هو أن تكون ΔG سالبة:

عند ثبات الحجم، تكون العملية تلقائية عندما تؤدي إلى نقص في طاقة هلمهولتز

عند ثبات الضغط، وتكون العملية تلقائية عندما تؤدي إلى نقص في طاقة غبس

وفي كلتا الحالتين فإن المنشأ الأساسي للتلقائية هو زيادة إنتروبي الكون، ولكن في هاتين الحالتين يمكننا التعبير عن هذه الزيادة بدلالات خواص النظام فقط دونما الحاجة إلى إجراء حسابات خاصة بالمحيط.

لطاقة غبس أهمية قصوى في الكيمياء وفي مجال *الطاقة الحيوية bioenergetics*، وهي دراسة الانتفاع من الطاقة فيما هو بيولوجي (أحيائي). إن معظم العمليات في الكيمياء والبيولوجي، تحدث عند ثبات درجة الحرارة والضغط، ولذلك فمن أجل أن تقرّر ما إذا كانت عملية ما تلقائية، وقادرة على إنجاز شغل من غير نوع شغل التمدد، فما علينا إلا اللجوء إلى طاقة غبس. وفي الواقع حينما يستخدم الكيميائيون والبيولوجيون مصطلح "الطاقة الحرة" فإنهم في أغلب الأحوال يقصدون طاقة غبس الحرة.

سنناقش فيما يلي ثلاثة تطبيقات:

الأول: التفسير الثيرموديناميكي للتحول الطوري phase transition (التجمد والغليان مثلاً. يقصد بمصطلح "طور" هيئة مادة معينة، مثل أطوار الماء الثلاثة: الصلب والسائل والبخار).

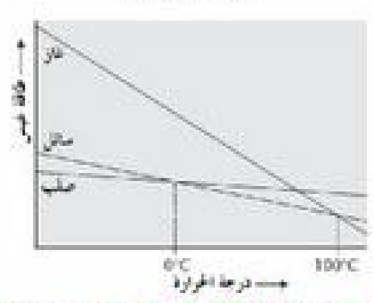
الثاني: إمكانية أن يؤدي حدوث تفاعل معين إلى إجبار تفاعل آخر على أن يحدث في غير الاتجاه التلقائي (مثل ما تؤيض الطعام في أجسامنا ومن ثم نسير أو نفكر).

الثالث: المحافظة على التوازن (كما هو الحال عندما تغدو خلية كهربائية - بطارية - مستهلكة، أو ميتة كما يحلو لنا القول أحياناً).

نتحدث أولاً عن التفسير الثيرموديناميكي للتحول الطوري، فنحن نعرف أن طاقة غبس للمادة النقية تتناقص بارتفاع درجة حرارتها. وبإمكاننا أن نرى كيف يمكن الوصول إلى هذه الحقيقة من خلال تعريف الطاقة الحرة بأنها:

$$G = H - TS$$

حيث يوضح هذا التعريف أن رفع درجة الحرارة يزيد من القيمة المطروحة من الإنتالبي ومن ثم تنخفض قيمة الطاقة الحرة، ولا بد هنا من عدم نسيان أن قيمة إنتروبي المادة دائماً موجبة، وكذلك محتواها الحراري. فعلى سبيل المثال تسلك طاقة غبس لمائة غرام من الماء السائل المسار الذي يوضحه لنا الخط الموسوم بكلمة سائل في الشكل رقم (٤.٢)، وسلوك طاقة غبس للماء الصلب (الثلج) يوضحه الخط الموسوم بكلمة ثلج في الشكل نفسه. ولكن بسبب أن إنتروبي نفس الكتلة (١٠٠ غرام) من الثلج أقل منها للسائل -يعزى ذلك إلى أن جزيئات الصلب مرتبة ومنتظمة أكثر من جزيئات السائل التي ما تفتأ عن التحرك والاختلاط العشوائي-، فإن طاقة غبس للصلب لا تنحدر بخفض درجة الحرارة بنفس شدة انحدارها للسائل. وهذا ما يوضحه الخط الموسوم بكلمة صلب في الشكل. أما إنتروبي نفس الكتلة (١٠٠ غرام) من بخار الماء فهو أكثر بكثير مما هو للماء السائل، وذلك لكون جزيئات ماء المائة غرام تشغل حينما تكون في الحالة الغازية (البخارية) حجماً أكبر بكثير من الحجم الذي تشغله حينما تكون في الحالة السائلة، ومن ثم فإنها ستكون موزعة في هذا الحجم بعشوائية كبيرة. ونتيجة لذلك فإن طاقة غبس للبخار تنخفض بحدة بالغة جراء ارتفاع درجة الحرارة، وهذا ما يوضحه الخط الموسوم بكلمة غاز في الشكل رقم (٤.٢). ولا ينتابنا أدنى شك أن الإنتالبي عند درجات الحرارة المنخفضة يكون للصلب أقل منه للسائل، (هذا نفهمه من أن انصهار الصلب يستدعي امتصاص طاقة)، وكذلك فإن إنتالبي السائل يكون أقل منه للغاز (هذا نفهمه من أن تبخر السائل يستدعي امتصاص طاقة). وهذا ما جعلنا نرسم طاقات غبس في الشكل رقم (٤.٢) بدءاً من مواقعها النسبية في المحور الأيسر للشكل.



السمة الهامة هنا هي أنه مع أن طاقة غبس للسائل أكبر منها للصلب عند درجات الحرارة المنخفضة، إلا أن الخطين يتقاطعان عند درجة حرارة محدّدة وهي 0°C أو 273 K ، حينما يكون الضغط هو الضغط الجوي القياسي، ومن عند هذه النقطة وبعدها، يصبح السائل هو الأقل في طاقة غبس. وكنا قد رأينا أن الاتجاه التلقائي هو ذلك المفضي إلى نقص طاقة غبس (علينا ألا ننسى أن سبب ذلك هو الاستجابة لتحقيق أكبرزيادة ممكنة في الإنتروبي الإجمالي)، ولذلك فبإمكاننا أن نعزو ذلك إلى أن الصلب أكثر استقراراً من السائل عند درجات الحرارة المنخفضة، ولكن ما أن ترتفع درجة الحرارة وتصل إلى 0°C يصبح السائل هو الأكثر استقراراً فينصهر الصلب تلقائياً.

تبقى طاقة غبس للسائل هي الأقل من الصلب ومن الغاز إلى أن يقوم الخطّ المنحدر للغاز بقطع خط السائل، ويتحقق ذلك بالنسبة للماء عند درجة حرارة محدّدة، وهذه الدرجة هي 100°C أو 373 K حينما يكون الضغط هو الضغط الجوي القياسي،

ومن عند هذه النقطة وبعدها يصبح الغاز هو الأكثر استقراراً من السائل والصلب، إذ ينهار النظام إلى قدر منخفض لطاقة غبس فيتبخر السائل تلقائياً، أو بعبارة أخرى مألوفة أكثر، يغلي السائل تلقائياً.

ليس ثمة ضمانة في ألا يسبق خطُّ الغاز خطَّ السائل فيقطع خطَّ الصلب قبله، في مثل هذه الحالة ستتحول المادة من حالتها الصلبة إلى حالتها الغازية دون أن تنصهر إلى الحالة السائلة المتوسطة. هذه العملية تسمى تسامي sublimation. إن الثلج الجاف (أي ثاني أكسيد الكربون الصلب) يقوم بذلك، فهو يتحول مباشرة إلى غاز ثاني أكسيد الكربون.

يمكن التعبير ثيرموديناميكياً وبنفس الطريقة عن كافة التغيرات الطورية، أي الانصهار والتجمد والتكثف والتبخر والتسامي. وبمقدور نقاش أكثر توسعاً وعمقاً أن يمكننا من مناقشة تأثير الضغط على درجة الحرارة التي يحدث عندها انتقال المادة من طور إلى آخر، فالضغط يؤثر في مواقع الخطوط التي تبين العلاقة بين طاقة غبس ودرجة الحرارة، وبذلك فتغيره يغير من مواقع نقاط التقاطع. وعلى سبيل المثال فإن تأثير الضغط على مواقع خطوط الماء هو المسؤول عن بعض الظواهر الشائعة، فعند ضغوط متدنية جداً سيقطع خط الغاز خط الصلب قبل أن يقوم بذلك خط السائل مما يؤدي به إلى التسامي، وهذا السلوك هو المسؤول أيضاً عن اختفاء الجليد في صباح يوم شديد البرودة، وذلك حينما يكون الثلج جافاً بحق.

والآن نتحدث عن التطبيق الثاني، وهو إمكانية أن يؤدي حدوث تفاعل معين إلى إجبار تفاعل آخر على أن يحدث في غير اتجاهه التلقائي، فأجسامنا تقتات على طاقة غبس. إن العديد من العمليات التي تشكل حياتنا هي تفاعلات غير تلقائية، ولهذا تكون هي السبب في تحللنا وتعفننا بعدما نموت، وبعدما تتوقف هذه التفاعلات التي تمدنا بأسباب الحياة عن العمل. أحد الأمثلة البسيطة (البسيطة مبدئياً)، هو تشييد جزيء بروتين عبر نَظْم العديد من جزيئات الأحماض الأمينية المفردة في سلسلة واحدة. إن تشييد البروتين ليس عملية تلقائية، وسبب ذلك أن الانتظام في عملية التشييد هذه يتحقق من عدم انتظام

ولكن لو وُصل التفاعل غير التلقائي المؤدي إلى تشييد البروتين بتفاعل شديد التلقائية فإن الأخير قد يستطيع إرغام الأول على أن يحدث تلقائياً، تماماً كما يؤدي حرق الوقود (عملية تلقائية) في آلة إلى إجبار المولد الكهربائي على إنتاج التيار الكهربائي الذي هو سيل منتظم من الإلكترونات (عملية غير تلقائية). ويمكن تسهيل فهم هذا الأمر عبر عملية مناظرة لذلك، وهي إمكانية رفع ثقل (عملية غير تلقائية) بوصله بثقل أكبر يهبط نحو الأسفل (عملية تلقائية) مرغماً بهبوطه هذا الثقلَ الأصغر على الصعود نحو الأعلى (عملية غير تلقائية)، وهذا ما يوضحه لنا الشكل رقم (٤.٣).

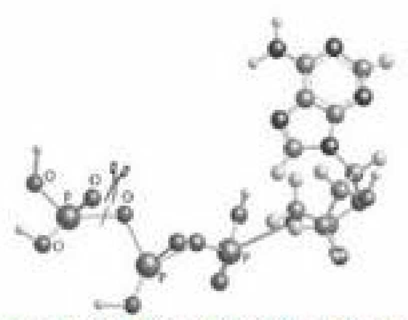


[illegible]

أحد التفاعلات الهامة في البيولوجي (الأحياء)، والذي يمكن وصفه بأنه "من الوزن الثقيل"، هو ذلك المتعلق بجزيء ثلاثي فوسفات أدينوسين adenosine triphosphate الذي يرمز له بالرمز ATP [*]. يتكون هذا الجزيء من مجموعة بشكل عقدة، ومن ذيل يتكون من

[illegible]

ثلاثة مجموعات متتالية من الفوسفات، ومجموعة الفوسفات بحد ذاتها هي تجمع لذرات الفوسفور والأوكسجين (يوضح لنا ذلك اسمه الذي يحتوي على المقطع "tri" الذي يعني "ثلاثة" والمقطع "phosphate" الذي يعني "فوسفات"). عند قطع (قص) آخر مجموعة فوسفات في الذيل (الشكل رقم ٤.٤) وذلك بالتفاعل مع الماء، ومن ثم إنتاج ثنائي فوسفات أدينوسين adenosine diphosphate الذي يرمز له بالرمز ADP، فسيحدث انخفاض كبير في طاقة غيبس، هذا الانخفاض ناشيء جزئياً عن الزيادة في الإنتروبي التي تحققت بفعل الفوضى الناتجة عن تحرير مجموعة الفوسفات من السلسلة. وتجدر الإشارة إلى أن إنزيمات الجسم تستفيد من هذا الانخفاض في طاقة غيبس - سقوط هذا الوزن الثقيل - لتحدث الربط بين الأحماض الأمينية، ومن ثم لتبني تدريجياً جزيء بروتين. إن ربط حمضين أمينيين يتطلب جهود قرابة ثلاثة جزيئات من من ATP، ولذلك فبناء بروتين نموذجي من ١٥٠ حمضاً أمينياً سيحتاج لطاقة يطلقها قرابة ٤٥٠ جزيء ATP.



أما جزيئات ADP، ذاك الرفات المتبقي بعد موت جزيئات ATP، فإنها لأثمن بكثير جداً من أن تكون مجرد نفايات. إنها تعود لتصبح جزيئات ATP جديدة من خلال الدخول في تفاعلات تعيد ربط مجموعة فوسفات إلى كل منها، محررةً بذلك مقادير من طاقات غبس أكثر بكثير من تلك المقادير التي أنتجتها، ها قد غدت إذاً ذوات أوزانٍ أثقل. هذه التفاعلات من الوزن الثقيل هي تفاعلات تأيض الطعام التي نحتاج حتى نتمكن من ابتلاعه بصورة مستمرة. قد يكون ذلك الطعام هو تلك المادة التي تكون قد تخلقت عبر تفاعلات أعظم وأعظم، تفاعلات تنتج الكثير من طاقة غبس، لتكون في النهاية متكائين على العمليات النووية التي تحدث في الشمس.

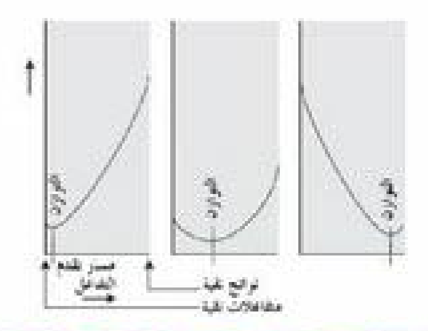
وأخيراً نتحدث عن التطبيق الثالث وهو المحافظة على التوازن. فمما هو غني عن البيان بالنسبة للتفاعلات الكيميائية أنها تسعى للوصول إلى حالة تسميها "التوازن equilibrium"، وهي حالة يبدو عندها وكأن التفاعل توقف قبل أن تتحول كافة المتفاعلات إلى نواتج. في بعض الحالات تكون المكونات عند التوازن هي فقط النواتج، ويوصف التفاعل عندئذ بأنه "تام complete"، ومع ذلك، فإنه حتى في هذه الحالة سيوجد جزيء واحد أو اثنان من المتفاعلات قابعة بين تلك الأعداد الهائلة من جزيئات النواتج، والمثال الصارخ على ذلك هو التفاعل الانفجاري بين الهيدروجين والأوكسجين لتكوين الماء. وفي المقابل ثمة تفاعلات يبدو وكأنها لا تحدث، ومع ذلك، فإنه حتى في هذه الحالة سيوجد جزيء أو جزيئان من النواتج قابع بين تلك الأعداد الهائلة من جزيئات المتفاعلات، ومثال ذلك ذوبان الذهب في الماء. غير أنه يوجد الكثير من التفاعلات يقع بين هذين الطرفين، حيث تكون المتفاعلات والنواتج موجودة بوفرة، ومن المهم جداً في الكيمياء أن تؤخذ بعين الاعتبار المواد المشكلة لهذا التوازن وكيفية تأثرها بالظروف كدرجة الحرارة والضغط. إن الأمر الهام في التوازن الكيميائي هو أن تحققه لا يعني أن التفاعل كفَّ عن الحدوث. فعلى المستوى الجزيئي، الكلُّ في

حالة هيجان وفوضى عارمة: المتفاعلات تعطي نواتج والنواتج تعطي متفاعلات، غير أن العمليتين تحدثان بنفس السرعة، ولذلك فليس ثمة محصلة تغيّر. إذاً التوازن الكيميائي هو توازن ديناميكي dynamic، وهذا ما يجعله حساساً للظروف: إن التفاعل ليس هامداً بل ما زال ينبض.

طاقة غبس هي المفتاح، فمرة أخرى نرى أنه عند ثبات درجة الحرارة والضغط، يميل النظام إلى الاتجاه الذي يقلل منها. وعند تطبيق ذلك على التفاعل الكيميائي فعلينا أن ندرك أن طاقة غبس للتفاعل تعتمد على مكونات الخليط. ولهذا الاعتماد أصلان، أحدهما الفرق بين طاقات غبس للمتفاعلات وهي نقية، والنواتج وهي نقية أيضاً: فكما أن التغيّر هو من متفاعلات نقية إلى نواتج نقية، فإن طاقة غبس تتغير من قيمتها للمتفاعلات النقية إلى قيمتها للنواتج النقية أيضاً. أما الأصل الثاني فهو امتزاج أو اختلاط المتفاعلات والنواتج. فحينما تكون المواد نقية، أي غير مختلطة ببعض، فإنه ليس ثمة ازدياد أو نقصان في الإنتروبي بفعل المزج. ولكن عند امتزاج أو اختلاط المواد فهذا يساهم في إنتروبي النظام، ومن ثم فإن المزج، ومن خلال المساواة $G = H - TS$، يُحدث مساهمة في طاقة غبس للنظام، هذه المساهمة تكون عند أقصى ما يمكن حينما تكون المتفاعلات والنواتج موجودة بوفرة، وحينما يكون الخلط شاملاً لكلّ المكونات.

وجد عند أخذ هذين العاملين، أو الإسهامين بالاعتبار، أن طاقة غبس تنحدر إلى نهاية صغرى تقع عند مكونات وسطية. هذه المكونات هي مكونات التفاعل عند التوازن. وأيّ تركيب يقع إلى يسار أو يمين هذه النهاية الدنيا تكون طاقة غبس له أكبر، ويميل النظام للهجرة التلقائية نحو أدنى قدر من طاقة غبس، ونحو المحافظة على التركيب الذي يحقق ذلك. وحينما يكون النظام في حالة التوازن فإنه يفتقد أي ميل لأن يتجه نحو أيٍّ من الاتجاهين. يوضح الشكل رقم (٤.٥) تلك الحالات التي يكون عندها

موضع التوازن متزاحاً نحو اليسار كثيراً ومن ثم يكون قريباً من المتفاعلات، وهذه هي الحالات التي يصل فيها النظام إلى التوازن بمجرد تكوّن كميات ضئيلة جداً من النواتج (كما في ذوبان الملعب في الماء). كما يوضح الشكل مقابل ذلك الحالات التي يكون عندها موضع التوازن متزاحاً نحو اليمين كثيراً ومن ثم يكون قريباً من النواتج، وهذه هي الحالات التي لا يصل فيها النظام إلى التوازن إلا حينما لا يتبقى من المتفاعلات سوى كميات ضئيلة جداً (كما في تفاعل الهيدروجين مع الأوكسجين لتكوين الماء).



إحدى خبراتنا التي تكاد تكون يومية، والتي يصل فيها التفاعل إلى حالة التوازن هي حالة البطاريات الكهربائية المنهكة (يقال أحياناً الميتة)، أي تلك التي تم استهلاكها فلا تعود قادرة على إنتاج تيار كهربائي. يحدث في البطارية تفاعل كيميائي يؤدي إلى دفع الإلكترونات في دائرة خارجية من خلال تراكم الإلكترونات على أحد

القطبين وسحبها منه بواسطة القطب الثاني. هذه العملية تلقائية من الناحية الثيرموديناميكية. ويمكن لنا تخيل حدوثها حينما تتحول المتفاعلات الموضوعة داخل الإناء المحكم الإغلاق إلى نواتج، وتتحرك المكونات من اليسار إلى اليمين بالطريقة التي يوضحها الشكل رقم (٤.٥)، وتأخذ طاقة غبس بالتناقص حتى تصل إلى أدنى قدر لها. أي أن التفاعل الكيميائي وصل إلى حالة التوازن، وبهذا لم يعد ثمة ميل لدى المتفاعلات لإعطاء مزيد من النواتج، ومن ثم يتوقف دفع الإلكترونات في الدائرة الخارجية. لقد وصل التفاعل إلى أدنى قدر لطاقة غبس، وصار مصير البطارية في إنتاجها للتيار الكهربائي الموت، ولكن التفاعل الذي يحدث في داخلها ما زال ينبض.

القانون الثالث: انعدام إمكانية إحراز الصفر

The Third Law: The Unattainability of Zero

قدمنا حتى الآن درجة الحرارة والطاقة الداخلية والإنتروبي. ومن الناحية الجوهرية، يمكن التعبير عن كل الثيرموديناميك بدلالة هذه الكميات الثلاث. كما قدمنا الإنثالبي وطاقة هلمهولتز وطاقة جبس، ولكنها مجرد كميّات حسابية وليست مفاهيم أساسية جديدة. والقانون الثالث للثيرموديناميك ليس من نفس مجموعة الثلاثة الأول، بل جادل البعض في أنه ليس قانوناً ثيرموديناميكياً على الإطلاق، فقط لكونه لا يقدم خاصية ثيرموديناميكية جديدة. ومع هذا فإنه هو ما يجعل تطبيقاتها في الواقع ممكنة.

ولقد تضمنت سياقات حديثنا عن القانون الثاني تلميحات للقانون الثالث حينما تحدثنا عن الثلاجات. فقد رأينا أن معامل أداء الثلاجة يعتمد على درجة حرارة كل من الجسم الذي نريد تبريده والمحيط. كما رأينا من المعادلات التي وردت في الفصل الثالث[1] أن معامل الأداء ينخفض إلى الصفر باقتراب درجة حرارة الجسم البارد إلى الصفر، أي



أننا بحاجة لأن ننجز شغلاً يتزايد دون توقف، ومن ثم شغلاً لا نهائي، وذلك من أجل إزالة الطاقة من الجسم كحرارة مع اقتراب درجة الحرارة إلى الصفر المطلق.

كما أننا ألمحنا إلى القانون الثالث مرة أخرى عندما تحدثنا عن القانون الثاني، فكنا قد رأينا وجود مقاربتين لتعريف الإنتروبي، إحداهما ثيرموديناميكية لكلاوزيوس، والثانية إحصائية لبولتزمان. هذان التعريفان ليسا متماثلين بالكامل، فالأول ثيرموديناميكي يتعرض *للتغير* في الإنتروبي، والثاني إحصائي يتعرض *للإنتروبي المطلق*. والأخير يخبرنا أن إنتروبي النظام التام الانتظام، أي الذي يكون بدون فوضى مكانية (موضعية) وبدون فوضى حرارية - باختصار، النظام الذي يكون في حالته الخامدة غير المعقدة -، هذا النظام يكون ذا إنتروبي مساوياً للصفر بغض النظر عن التركيب الكيميائي للنظام، أما التعريف الأول فيترك الباب مفتوحاً لأن يتخذ إنتروبي المادة قيمة موجبة عندما $T = 0$ وأن تكون للمواد المختلفة قيم إنتروبي مختلفة عند هذه الدرجة.

القانون الثالث هو الحلقة الأخيرة لتأكيد أن تعريفي كلاوزيوس وبولتزمان هما تعريفان لخاصية واحدة، ومن ثم فهو الذي يبرر ويسوغ التفسير الذي يعتد أن التغير في الإنتروبي المحسوب ثيرموديناميكياً هو عبارة عن التغيرات في عدم انتظام النظام، على اعتبار أن المقصود بعدم الانتظام هو التفسير المعقد نسبياً الذي تمت مناقشته في الفصل الثالث. كما يتيح القانون الثالث الاستفادة من المعطيات والبيانات الناتجة عن القياسات الحرارية، كالسعات الحرارية، للتنبوء بما تتكون منه الأنظمة المتفاعلة من مكونات موافقة لحالة عند التوازن. كما أن لديه مضامين عسيرة، خاصة لأولئك الذين ينشدون الوصول إلى درجات حرارة شديدة الانخفاض.

وكما هي العادة في الثيرموديناميك الكلاسيكي (التقليدي)، فإننا نركز على ما هو خارج النظام الذي يعنينا، أي على محيطه، ونتجاهل، على الأقل في البداية، أية معلومات أو مفاهيم مسبقة قد تكون لدينا بخصوص التركيب الجزيئي للنظام، بمعنى أننا

إذا ما كنا نصبو إلى التوصل إلى قانون ثيرموديناميكي، فعلينا أن نشرع بذلك وبصورة كلية بطريقة فينومينولوجية (ظاهراتية).

ثمة أشياء غريبة ومثيرة تحدث للمادة عند تبريدها إلى درجات حرارة منخفضة جداً. فعلى سبيل المثال لم تكتشف الصورة الأصلية *للتوصيل الفائق superconductivity*، وهو قدرة مواد معينة على توصيل الكهرباء دون إبداء أي مقاومة، إلا بعدما تمكنا من تبريد المادة إلى درجة حرارة الهيليوم السائل (بالقرب من 4 K). بل إن الهيليوم السائل نفسه يُبدي عند تبريده إلى قرابة 1K خاصية خارقة للعادة هي *الميوعة الفائقة superfluidity*، وهي القدرة على التدفق والتسلق على الجهاز الذي يحتويه دونما لزوجة تذكر. إن التحدي، والذي يعزى جزئياً إلى مجرد وجود هذه الخاصية، يكمن في تبريد المادة إلى درجة الصفر المطلق نفسها. التحدي الآخر الذي سنعود إليه لاحقاً هو اكتشاف ما إذا كان بالإمكان - بل ما إذا كان ذا معنى حتى - أن نُبرد المادة إلى درجات حرارة أدنى من الصفر المطلق؛ أي ما إذا كان بالإمكان كسر حاجز درجة الحرارة.

لقد أثبتت تجارب تبريد المادة إلى الصفر المطلق أنها صعبة للغاية، ليس فقط بسبب كمية الشغل المتزايدة التي يتوجب بذلها لسحب كمية محددة من الحرارة من الجسم باقتراب درجة حرارته إلى الصفر المطلق، بل لأنه تم التسليم أيضاً بحقيقة استحالة المحافظة على الصفر المطلق والوصول إليه بواسطة التقنيات الحرارية التقليدية؛ أي تلك الثلاجات المبنية على أسس تصميم الآلة الحرارية والتي نوقشت في الفصل الثالث. هذه المشاهدة التجريبية هي نص النسخة الفينومينولوجية (الظاهراتية) للقانون الثالث للثيرموديناميك:

لا يمكن لعدد نهائي (محدد) من العمليات الدائرية النجاح في تبريد جسم إلى الصفر المطلق

هذه عبارة نافية، ولكننا كنا قد رأينا أنه يمكن التعبير عن القانونين الأول والثاني بعبارات نافية كهذه، (لا يحدث تغير في الطاقة الداخلية لنظام معزول، لا تستطيع آلة حرارية أن تعمل دون

مصرِّف بارد، وما إلى ذلك)، ولذلك فليس هذا بدليل ضعف في مضمونه. لاحظ أنه يشير إلى العملية الدائرية: فقد توجد عملية من أنواع أخرى يمكنها تبريد الجسم إلى الصفر المطلق، ولكن الجهاز الذي يستخدم لن يبقى على نفس الحالة التي كان عليها في البداية.

لعلك تتذكر - من الفصل الأول - أننا قدمنا الكمية β على أنها المقياس الأكثر طبيعية more natural لدرجة الحرارة (على اعتبار أن β = 1/kT)، وأن الصفر المطلق يقابل قيمة لا نهائية للكمية β. وإذا ما تخيلنا أن القانون الثالث في نصه - الذي ذكرناه قبل قليل - موجود لدى أناس يستخدمون β للتعبير عن درجة الحرارة فسيبدو القانون دليلاً على نفسه، لأنه يمكن أن يتخذ صياغة أخرى:

لا يمكن لعدد نهائي من العمليات الدائرية النجاح في تبريد جسم إلى β لا نهائية

وهذه صياغة شبيهة بالقول إنه ليس ثمة سلّم نهائي يمكن أن نصعد عليه لبلوغ اللانهاية. لا بد أن القانون الثالث يخفي ما هو أكثر مما يبدي.

كما قد بيّنا أن الثيرموديناميكيين يغدون مستثارين ومدهوشين حينما لا يرون شيئاً يحدث إطلاقاً، وأنه يمكن أن يكون للنفي تداعيات إيجابية متى ما فكرنا فيها بيقظة وعناية. والسبيل إلى التداعيات الإيجابية في هذه الحالة هو الإنتروبي، وعلينا ان نأخذ بالاعتبار الكيفية التي يمسُّ من خلالها القانونُ الثالث التعريفَ الثيرموديناميكي للإنتروبي. ونحتاج من أجل ذلك التفكير في الكيفية التي يتم من خلالها الوصول إلى درجات الحرارة المنخفضة.

لنفترض أن النظام يتكون من جزيئات لكل منها إلكترون واحد فقط. وعلينا أن نعرف أن للإلكترون المفرد خاصية الغزل مغزل، والذي يمكن، - لصالح أغراضنا هنا - التفكير به وكأنه حركة مغزلية فعلية. ولأسباب تجد جذورها في ميكانيكا الكم، يغزل الإلكترون بسرعة ثابتة ويمكن أن يفعل ذلك إما باتجاه عقارب الساعة وإما بعكسها. ويرمز لهاتين الحالتين من الغزل بسهمين رأس أحدهما إلى الأعلى (↑)، ورأس الثاني إلى الأسفل (↓). ونحن نعرف أن الحركة المغزلية تولد مجالاً مغناطيسياً، مما يتيح لنا

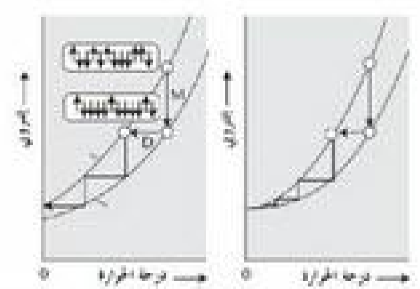
التفكير بكل إلكترون وكأنه قضيب مغناطيسي ضئيل، يتخذ واحداً من اتجاهين ممكنين. في وجود مجال مغناطيسي مسلط، ستكون الطاقتان الناشئتان عن الغزل لاتجاهيْ القضيبين الضئيلين مختلفتين، ويمكن لتوزيع بولتزمان أن يحسب لنا الفرق الطفيف بين عدد الإلكترونات التي تتخذ هذا الاتجاه وتلك التي تتخذ الاتجاه الثاني. وعند درجة حرارة الغرفة سيوجد عدد من الإلكترونات ذات الغزل المنخفض الطاقة، أي ذات الاتجاه ↓، أكبر من ذات الغزل المرتفع الطاقة، أي ذات الاتجاه ↑. ولو تمكنّا، بطريقة ما، من إيجاد وسيلة نُحوّل بواسطتها اتجاه غزل بعض الإلكترونات من ↑ إلى ↓، فإن الفرق بينهما سيكون انعكاساً لدرجة حرارة أدنى، وسنكون قد بردنا العينة. ولو تمكنّا من جعلها جميعاً تغزل بالاتجاه ↓، فعندئذ سنكون قد وصلنا بها إلى الصفر المطلق.

ونستهل العينة عند درجة حرارة الغرفة، وبغياب مجال مغناطيسي بالبيئة: ...↓↑↓↓↓↑↑↑↓↑↓↓... أي بتوزيع عشوائي للغزلين ↓ و↑. هذه الغزلات هي في تماس حراري مع بقية المواد في العينة وتشترك معها في درجة الحرارة نفسها. نزيد الآن من المجال المغناطيسي مع بقاء العينة في تماس حراري مع محيطها. وحيث إنه يمكن للمادة أن تعطي محيطها طاقة، فإنه يمكن للإلكترونات المختلفة في الغزل أن تعدل من أوضاعها. وستتخذ العينة البيئة: ...↑↓↓↑↓↓↓↑↑↓↑... بسيادة[*] قليلة من الغزل ↓ على الغزل ↑. يساهم تنظيم الغزل في الإنتروبي، وبسبب أن توزيع الغزل صار أقل عشوائية (لأ صرنا أكثر ثقةً في الحصول على غزل من النوع ↓ في انتقاء أعمى/عشوائي) فإننا نستطيع استنتاج أن إنتروبي العينة قد انخفض (الشكل رقم ٥.١). بمعنى أننا نخفض إنتروبي العينة بزيادة المجال المغناطيسي، ونسمح للطاقة بالهروب كلما طوّرت الغزلات الإلكترونية اصطفافاتها.

---

[*] [illegible]

ولنأخذ بالاعتبار الآن ما يحدث حينما تعزل العينة حرارياً عن محيطها، ومن ثم نخفض المجال المغناطيسي المسلط تدريجياً إلى الصفر. ولما كانت العملية التي تحدث دونما انتقال للطاقة على شكل حرارة توصف بأنها أديباتية (مكظومة) - كما كنا قد رأينا في الفصل الأول -، فإن هذه الخطوة نسميها "الخطوة الأديباتية لإزالة المغنطة"، وهي التي تمنح العملية مسماها. ولما كانت العملية أديباتية، فإنتروبي العينة كلها (الغزلات ومحيطها المباشر) يبقى كما هو. ولأن الغزلات الإلكترونية ليست تحت تأثير مجال مغناطيسي حتى تصطف إزاءه، فإنها تستعيد ترتيبها الأصلي ذا العشوائية الأعلى وإنتروبيَه المرتفع ...، غير أن عدم وجود تغير في إجمالي إنتروبي العينة يوجب على إنتروبي الجزيئات الحاملة للإلكترونات أن ينخفض، مما يعني بذلك حدوث انخفاض في درجة الحرارة. أي أن المنطقة الثابتة الدرجة حينما تعقبها إزالة مغنطة أديباتية (مكظومة) فإن درجة الحرارة ستنخفض.



ونعيد الكرّة بعد ذلك. نمغنط العينة التي بُردت للتو ممغنطةً ثابتة الدرجة، ثم نعزلها عزلاً حرارياً ونخفض المجال أدياباتياً. ستحدث هذه الدورة مزيداً من الخفض في درجة حرارة العينة. بمعنى أنه بإمكاننا من الناحية المبدئية تكرار هذه العملية الدائرية حتى تنخفض درجة الحرارة إلى الدرجة التي نرغب.

عند هذه النقطة، ينزع اللعب الذي في القانون الثالث ثياب الحمل التي يتخفى بها. فإذا ما كان إنتروبي العينة بوجود المجال المغناطيسي وبغير وجوده، هو كما هو مبين في النصف الأيسر من الشكل رقم (٥،١)، فسيكون بإمكاننا اختيار سلسلة من التغيرات الدائرية التي تذهب بالعينة إلى الدرجة T = 0، وذلك عبر سلسلة محدودة من الخطوات. لم يتم إثبات إمكانية الوصول إلى الصفر المطلق بهذه الطريقة. فما ينطوي عليه الأمر هو أن الإنتروبي لا يتخذ النمط المبين في الجزء الأيسر من الشكل، ولكن يجب أن يكون كما يبينه الجزء الأيمن، حيث يتقاطع المنحنيان عند T = 0.

توجد وسائل أخرى يمكن أن نفكر بها من أجل الوصول إلى الصفر المطلق بطريقة دائرية. فعلى سبيل المثال، يمكن لنا أن نأخذ غازاً عند حجم معين ثم نقلّص حجمه بالضغط عليه عند ثبات درجة الحرارة (بطريقة أيزوثيرمية)، ثم نسمح له بالتمدد المكظوم (بطريقة أدياباتية) إلى حجمه السابق. هذا التمدد المكظوم ينجز شغلاً، وبما أنه ليس ثمة حرارة تأتي إلى النظام، فإن الطاقة الداخلية تنخفض. وكما كنا قد رأينا، فإن المنشأ الأساسي للطاقة الداخلية للغاز هو الطاقة الحركية لجزيئاته، ولذلك فلا بد أن يؤدي التمدد المكظوم إلى جعلها بطيئة، وهذا يقود بذلك إلى خفض درجة حرارة الغاز. يبدو للوهلة الأولى وكأنه بإمكان هذه الدورة، أي انضغاط الغاز عند ثبات درجة الحرارة ثم تمدده تمدداً مكظوماً، أن تتكرر بشكل متواصل، على أمل أن ينتهي أمر درجة الحرارة إلى الصفر. غير أنه تبيّن أن تأثير التمدد المكظوم على درجة الحرارة يخبو كلما انخفضت درجة الحرارة، وهذا ما أعاق الاستفادة من هذه الوسيلة واعترضها.

بل حتى يمكن ابتكار وسيلة أكثر إحكاماً وإتقاناً، وذلك من خلال تفاعل كيميائي تستخدم فيه مادة مضاعفة A، تتحول إلى مادة ناتجة B، ومن ثم إيجاد طريقة أديباتية (مكظومة) لإعادة انتاج المادة A، وأخيراً تكرار العملية. ومرة أخرى أظهرت الدراسة الدقيقة لهذه التقنية أنها ستفشل في الوصول إلى الصفر المطلق بسبب أن إنتروبيا المادتين A وB يؤولان إلى نفس القيمة باقتراب درجة الحرارة إلى الصفر.

إن اختفاء المظهر المشترك لهذه الإخفاقات المتراكمة يكشف أنه يعزى إلى اقتراب إنتروبيات المواد إلى القيمة نفسها باقتراب T إلى الصفر. ولذلك فبإمكاننا أن نستبدل بالنص الفينومينولوجي (الظاهراتي) السابق، نصاً جديداً أكثر تعقيداً ومعبراً عنه بدلالة الإنتروبي:

يقترب إنتروبي كل مادة نقية تامة التبلور إلى القيمة نفسها باقتراب درجة الحرارة إلى الصفر

لاحظ أنه لا الدليل العملي، ولا القانون الثالث، ينبئانا عن القيمة المطلقة لإنتروبي المادة حينما تكون درجة الحرارة المطلقة صفراً، أي عندما T = 0. كل ما يتضمنه القانون هو أن جميع المواد لها الإنتروبي نفسه عند T = 0، ما دامت لها حالات خمود غير متعددة المستويات nondegenerate ground states (ليس ثمة انتظام متبق ناشيء عن عدم انتظام مكاني من النوع الذي يميز الثلج). غير أنه من المناسب والمعقول أن يكون الصفر هو القيمة المشتركة المختارة لكل المواد التامة التبلور، وتبعاً لذلك نصل إلى نص "الإنتروبي" الاصطلاحي للقانون الثالث:

إنتروبي كل المواد التامة التبلور يساوي صفراً عند T = 0

لا يقدم لنا القانون الثالث خاصية ثرموديناميكية جديدة، ولذلك فهو ليس من طراز القوانين الثلاثة: إنه يشير ببساطة إلى إمكانية التعبير عن الإنتروبي بقيمة مطلقة.

يبدو للوهلة الأولى أن أهمية القانون الثالث تنحصر في النضال البشري لتحطيم السجل القياسي لأدنى درجة حرارة أمكن الوصول إليها (وهو 0.000 000 000 1 K تقريباً للمواد الصلبة و0.000 000 000 5 للمواد الغازية حين تتحرك الجزيئات ببطء بحيث إنها تستغرق ثلاثين ثانية لتقطع بوصة واحدة). وخلافاً لقوانين الثيرموديناميك الثلاثة الأخرى التي تحكم حياتنا اليومية بارتباط عنيف، فإنه يبدو وكأن لا علاقة للقانون الثالث بشؤون الحياة اليومية.

وبالتأكيد فإنه لا توجد للقانون الثالث تداعيات ملحّة في حياتنا اليومية، ولكن توجد له تداعيات ملحّة بالنسبة للمقيمين في المختبرات. فهو يُقَرِّض ويشمت بواحدة من المقدسات أو المثاليات العلمية المدلّلة ويزيد من مصداقيته ويحدّها، ونقصد هنا على وجه التحديد الغاز الكامل (المثالي). فالغاز الكامل - وهو مائع يمكن النظر إليه على أنه حشد فوضوي من جزيئات مستقلة في حالة حركة عشوائية نشطة -، يُتخذ ليكون نقطة البداية لكثير من المناقشات والصياغات النظرية في الثيرموديناميك. غير أن القانون الثالث لا يؤمن بوجوده عند T = 0. ولن نورد هنا الحوارات المتعلقة بهذا الأمر لكونها شكلية إلى حد كبير، غير أنها جميعاً تنبع من تلاشي الإنتروبي عند T = 0.[٢] توجد مُسكّنات شكلية لا تبدو وكأنها إصابات مُنِيَ بها نسيجه (بنيته)، وبهذا يتعايش علم الثيرموديناميك مع هذا الهجوم الضاري من قوانينه. كما يوجد تداعٍ شكليٌ يتعلق بحقيقة أن أحد أهم التطبيقات الرئيسة في الثيرموديناميك، هو الاستفادة من المعلومات والمعطيات الحرارية، وعلى وجه الخصوص السعات الحرارية المقيسة على مدى واسع من درجات الحرارة، لحساب مكونات (تركيب)

---

thermal expansion coefficient ... (٢ – ٤) ... (٢ – ٤).

التفاعلات عند التوازن، من أجل اتخاذ القرار حول ما إذا كان تفاعل ما مرشحاً للنجاح أم لا، ومن أجل تحسين ظروف تطبيقه في الصناعة. يقدم القانون الثالث مفتاح هذا التطبيق، الأمر الذي لا يمكن تحقيقه لو كانت إنتروبيات المواد مختلفة عند الصفر المطلق.

بمعنىً ما، فإنه لا يمكن إحراز الصفر المطلق والوصول إليه. ولا ينبغي التعويل كثيراً على القانون الثالث وتحميله ما لا يحتمل، لأنه في تعبيره عن عدم إمكانية الوصول إلى الصفر المطلق يهتم بالعمليات التي تحافظ على التوازن الحراري وتكون دائرية. ولذلك فهو يترك الباب على مصراعيه لإمكانية الوصول إليه عبر طرق غير دائرية non-cyclic. السؤال الذي قد ينشأ ويثير الفضول هو ما إذا كان بالإمكان اختراع وسيلة تنقل بها العينة إلى الجانب الآخر للصفر، حيث تكون درجة الحرارة "المطلقة" سالبة، مهما كان مؤدى هذا المعنى.

ولفهم معنى أن تكون درجة الحرارة تحت الصفر، أي أقل من أدنى قيمة ممكنة لها، وهو كما يبدو أمر متناقض، فعلينا أن نتذكر من الفصل الأول أن T هي عامل يظهر في توزيع بولتزمان، ويحدد أعداد قاطني أو متخذي مستويات الطاقة المتوافرة. وسيكون من الأسهل، وعملياً من الأيسر للإدراك، أن نأخذ نظاماً بمستويي طاقة اثنين فقط، هما مستوى حالة الخمود وثانٍ يعلوه في الطاقة. المثال الواقعي لذلك هو غزل إلكترون في مجال مغناطيسي من النوع الذي تم الحديث عنه في هذا الفصل قُبَيْل. وكما كنا قد أوضحنا، فبسبب أن هاتين الحالتين للغزل تعبران عن توجهين متعاكسين للقضيب المغناطيسي، فإن لهذين الاتجاهين طاقتين مختلفتين.

حسب توزيع بولتزمان، فعند كل درجات الحرارة المحددة بقيم معينة، سيكون عدد الإلكترونات ذات الطاقة المنخفضة (أي التي تتخذ اتجاه الغزل ↓) أكثر من تلك ذات الطاقة المرتفعة (أي التي تتخذ اتجاه الغزل ↑). وعند $T = 0$، ستكون كل الإلكترونات في مستوى طاقة الخمود. تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى عزوف إلكترونات

مستوى الخمود عن مستواها هذا، واتجاهها إلى المستوى الأعلى، وستزداد قيم كل من الطاقة الداخلية والإنتروبي. وحينما تصبح درجة الحرارة لا نهائية، فإن الإلكترونات ستتوزع بالتساوي على المستويين، فنصفها سيتخذ اتجاه الغزل ↓ ونصفها الآخر سيتخذ اتجاه الغزل ↑. وسيكون الإنتروبي قد وصل إلى نهايته العظمى، أي تلك القيمة التي تتناسب، حسب معادلة بولتزمان، مع log 2.

يلاحظ فيما سبق أن درجة الحرارة اللانهائية لا تعني أن كل الإلكترونات في الحالة الأعلى: فعند درجة الحرارة اللانهائية يكون عدد الإلكترونات في الحالتين متساوٍ. وكنتيجة عامة: إذا ما كان للنظام عدة مستويات من الطاقة، فإن هذه المستويات عند درجة الحرارة اللانهائية ستكون مسكونة بالتساوي.

لنفترض الآن أن T سالبة، كأن تكون $-300\ K$. نجد أن عدد سكان المستوى الأعلى في توزيع بولتزمان، حينما تكون درجة الحرارة سالبة، هو أكثر من عدد سكان المستوى الأدنى. فلو حدث، على سبيل المثال عند درجة الحرارة الموجبة $300\ K$، أن كانت النسبة:

أعلى : أدنى

5 : 1

فإن جعل درجة الحرارة تساوي $-300\ K$ سيجعل الأمر:

أعلى : أدنى

1 : 5

أي أن عدد حالات الغزل ذات الطاقة العالية سيفوق عدد حالات الغزل ذات الطاقة المنخفضة خمس مرات. وبجعل درجة الحرارة $-200\ K$ فإن:

أعلى : أدنى

1 : 11

ويجعل درجة الحرارة K 100- فإن:

أعلى : أدنى

1 : 125

ويجعل درجة الحرارة K 10- فإن:

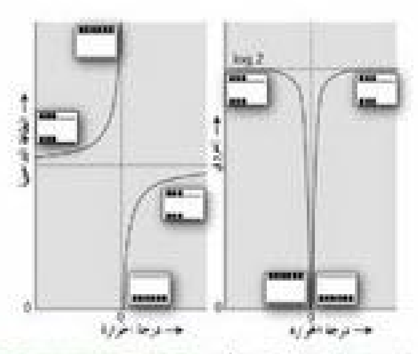
أعلى : أدنى

1 : 1 000 000 000 000 000 000 000

لاحظ كيف أنه باقتراب درجة الحرارة إلى الصفر من تحت، أي من الجهة السالبة (K 300- ثم K 200- ثم K 100- ...إلخ)، فإن كل أفراد السكان تقريباً ينتقلون إلى حالة الطاقة الأعلى. وفي الحقيقة فإنه عند أقرب قيمة سالبة إلى الصفر يكون الكل موجوداً في الحالة الأعلى طاقة، وعند أقرب قيمة موجبة إلى الصفر يكون الكل موجوداً في الحالة الأقل طاقة. وكما قد رأينا أن في حال ارتفاع درجة الحرارة من الصفر إلى ما لا نهاية، فإن الهجرة تحدث من الأدنى طاقة إلى الأعلى حتى تصبح الحالتان متساويتين في أعداد سكانها. ولكن بخفض درجة الحرارة من الصفر إلى سالب ما لا نهاية فالهجرة تكون من الحالة الأعلى طاقة إلى حالة الخمود، وتصبح الحالتان مرة أخرى متساويتان في أعداد سكانها عند درجة سالب ما لا نهاية.

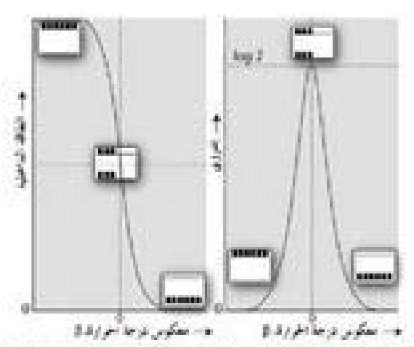
كما قد رأينا في الفصل الأول أن مقلوب درجة الحرارة T، ونعني بذلك على وجه التحديد $\beta = 1/kT$، هو مقياس طبيعي لدرجة الحرارة أكثر من T نفسها. وأن اللوعة البشرية بعدم تبني β تتضح جلية حينما نرسم الطاقة مقابل β كما في الشكل رقم (٥,٣)، عوضاً عن أن نرسمها مقابل T كما في الشكل رقم (٥,٢)، حيث نحظى بمنحنى أنيق ورقيق بدلاً من تلك القفزة غير المرضية ولا المريحة عند $T = 0$ في الشكل رقم (٥,٢). وعليك أن تلاحظ أيضاً ذلك الامتداد الطويل لقيمة β عند قيم عالية

منها، أي المثل لدرجات الحرارة المنخفضة جداً، وينبغي ألا يكون مفاجئاً وجود مجال واسع للكثير من الفيزياء الجديدة بالاهتمام باقتراب T إلى الصفر. ولكن قد علقت بنا T غير الملائمة بدلاً من β الملائمة، لنكرر قائلين قد خسرناك يا β.



لو كان بإمكاننا اختراع نظام يتضمن عدداً من الإلكترونات بالاتجاه المرتفع في الطاقة (↑) أكثر من عددها بالاتجاه المنخفض في الطاقة (↓)، فإنه يمكننا بذلك، ومن خلال توزيع بولتزمان، أن نعزو هذا النظام إلى درجة حرارة سالبة. ولذلك فلو ابتدعنا نظاماً يكون فيه عدد الإلكترونات ذات المنزل المرتفع (↑) خمسة أضعاف عدد الإلكترونات ذات المنزل المنخفض (↓) فإن درجة الحرارة ستكون 300 K – ، وذلك

لنفس التباعد في الطاقة كما افترضنا في الحالة السابقة. وإذا ما جعلنا النسبة 11 إلى 1، فستكون الدرجة K 300 -، وهكذا. وعلينا أن نلاحظ أن إمكانية إيجاد نظام عند درجات شديدة الانخفاض (أي تلك الأقرب إلى سالب ما لا نهاية) هو الأسهل وذلك لأنها تعكس قدراً طفيفاً من عدم التعادل في أعداد الإلكترونات التي تنزل بالاتجاهين المعاكسين، في الوقت الذي يكون فيه عدم التعادل كبيراً عند درجة حرارة تحت الصفر بمقدار قليل، فلو كانت درجة الحرارة K 1 000 000 -، فالنسبة لن تكون إلا 1.0005 إلى 1، أي بفرق يساوي 0.05% فقط.



[illegible]

يقتفي الإنتروبي أثر هذه التغيرات في توزيع سكان المستويات. ولذلك فإنه في الوقت الذي تتغير فيه قيمة S (بوحدات مناسبة) من صفر إلى log 2 بارتفاع T من الصفر إلى ما لا نهاية، فإنها تفعل نفس الشيء بانخفاض T من الصفر إلى سالب ما لا نهاية. وهكذا نجد أننا، وعلى أي من جانبي الصفر، نعرف بدقة الحالة التي يكون

عليها كل إلكترون (فوق الصفر مباشرة يتخذ الحالة ↓ وتحت الصفر مباشرة يتخذ الحالة ↑)، وبذلك فإن $\beta = 0$. ويكون عدد الإلكترونات ذات الاتجاه ↓ وذات الاتجاه ↑ متساوياً عند أي من الطرفين اللا نهائيين، ولذلك تتساوى فرصة الحصول على إلكترون من أي من النوعين في أي اختيار عشوائي. وينبغي علينا أن نتأمل ملياً في هذه القيم بدلالة β عوضاً عن T.

السؤال الكبير هو ما إذا كان يمكن تحقيق معكوس التعداد عند التوازن الحراري (أي معكوس تعداد بولتزمان). الجواب هو نعم يمكن ذلك، ولكن ليس بطرق ثرموديناميكية. تتوافر أنواع من الطرق التجريبية لإحداث ما يعرف بالاستقطاب polarizing لجمع من الإلكترونات أو النزلات النووية بواسطة نبضات من الطاقة ذات تردد الراديو radiofrequency energy. ويوجد الآن تصميم نستخدمه يومياً يستفيد من درجة الحرارة السالبة: إنه الليزر. المبدأ الأساسي لليزر هو انتاج أعداد هائلة من الذرات أو الجزيئات في حالة متهيّجة، ومن ثم تهيئتها وحثها للتخلص من طاقاتها بشكل جماعي متضافر. يمكن النظر إلى ما ذكرنا أنها حالات للإلكترون من النوع ↓ أو النوع ↑ على أنها نظائر أو مماثلات للذرات أو الجزيئات ذات مستويات الطاقة المنخفضة أو المرتفعة في مادة الليزر، ومعكوس الأعداد (السكان) التي يعتمد عليها تأثير الليزر هو انعكاس لدرجة حرارة مطلقة سالبة. إن كل الأجهزة التي تستخدم في بيوتنا والمزودة بالليزر، مثل القرص المدمج CD أو الدي في دي DVD، تؤدي عملها عند درجة حرارة تحت الصفر.

وينطبق، في الحقيقة، مفهوم درجة الحرارة السالبة أثناء الممارسة، على الأنظمة التي تحوز مستويين من مستويات الطاقة فقط. وتحقيق توزيع للسكان (أفراد العينة) على ثلاثة أو أكثر من مستويات الطاقة، التي يمكن التعبير عنها كتوزيع لبولتزمان عند درجة حرارة تكون من الناحية الشكلية سالبة القيمة، أصعب بكثير ومصطنع بشكل

أكثر. وفوق ذلك، تأخذنا درجات الحرارة السالبة إلى خارج نطاق الثيرموديناميك الكلاسيكي، والسبب هو أنها يجب أن توجد لبا وسيلة، وهي لا تدوم لأكثر من فترات وجيزة. ومع هذا فإنه بالإمكان - ومن المثير - التفكير في خواص النظام الثيرموديناميكية التي تكون درجات حرارتها شكلياً سالبة.

القانون الأول فقط ومتماسك، ولا يعتمد على كيفية التوزيع على المستويات الموجودة. ولذلك ففي منطقة ذات درجة حرارة سالبة تكون الطاقة محفوظة، ويمكن تغيير الطاقة الداخلية بإنجاز شغل أو من خلال الاستفادة من فرقٍ في درجة الحرارة.

القانون الثاني يبقى حياً، لأن تعريف الإنتروبي باقٍ حيٌ، غير أن مضامينه مختلفة. ولذلك، لو افترضنا أن الطاقة تغادر نظاماً كحرارة عند درجة حرارة سالبة، فإن إنتروبي النظام حسب معادلة كلاتزيوس يزداد: أي أن التغير في الطاقة سالب (لنقل $-100\ J$) وكذلك درجة الحرارة سالبة (لنقل $-200\ K$)، ولذلك فنسبتهما ستكون حتماً موجبة (ومقدار ذلك في هذه الحالة: $(-100\ J)/(-200\ K) = +0.5\ J\ K^{-1}$). ويمكن لنا فهم هذه النتيجة على المستوى الجزيئي من خلال التفكير في نظام ثنائي المستويات: لنفكر في معكوس عدد السكان (عدد أفراد العينة) ذي الطاقة العالية والإنتروبي المنخفض، وهو يفقد بعض طاقته ويعود السكان إلى التساوي، أي أن الإنتروبي يزداد كلما فقدت الطاقة. وبالمثل لو أن الطاقة دخلت كحرارة إلى نظام درجة حرارته سالبة، فإن إنتروبي النظام ينقص (إذا ما كانت هذه الطاقة $+100\ J$ ودرجة الحرارة $-200\ K$، فالتغير في الإنتروبي هو $(+100\ J)/(-200\ K) = -0.5\ J\ K^{-1}$). في هذه الحالة تغدو الحالة المرتفعة مزدحمة كثيراً كلما دخلت الطاقة نحو الداخل، ولذلك يتحرك السكان نحو كثير من عدم التعادل، ومنه إلى وضع يكون فيه كل السكان في الحالة الأعلى في الطاقة والإنتروبي يكون قريباً من الصفر.

القانون الثاني هو الذي يأخذ بالاعتبار "تبريد" نظام درجة حرارته سالبة. لنفترض أن النظام يفقد حرارة: سيزداد إنتروبي النظام (كما قد رأينا قبل قليل). ولو دخلت الطاقة إلى المحيط ودرجة حرارته موجبة فإن إنتروبي المحيط سيزداد هو الآخر. ولذلك فعندما تنتقل الحرارة من منطقة درجة حرارتها سالبة، إلى منطقة درجة حرارتها "طبيعية" موجبة، فإن الإنتروبي الإجمالي يزداد. وما أن تتساوى أعداد السكان للنظام الأول حتى نكون قادرين على التعامل معه على أن درجة حرارته عالية بالموجب، أي درجة حرارة قريبة من اللانهاية. ومن هذه النقطة وما يليها يكون بين يدينا نظام مألوف حار جداً، في حالة تماس مع نظام أبرد، ويتدفق الحرارة من الأول إلى الثاني سيستمر الإنتروبي بالازدياد. وباختصار فإن القانون الثاني يقول إنه سيوجد انتقال تلقائي للحرارة من نظام درجة حرارته سالبة إلى نظام درجة حرارته موجبة في حالة تماس معه، وهذه العملية ستستمر حتى تتساوى درجتا الحرارة. الفرق الوحيد بين هذا النقاش والنقاش التقليدي هو في أنه حينما تكون درجة حرارة أحد النظامين سالبة، فإن الحرارة ستنتقل من النظام الذي تكون درجة حرارته أدنى (سالبة)، إلى النظام الذي تكون درجة حرارته أعلى (موجبة).

وإذا ما كانت درجتا حرارة النظامين سالبتين، فإن الحرارة ستنتقل من الذي درجة حرارته أعلى (أقل سالبية)، إلى الذي درجة حرارته أدنى (أكثر سالبية). ومن أجل فهم هذه النتيجة، لنفترض أن نظاماً درجة حرارته 100 K – يفقد حرارة قدرها 100 J ، عندئذ سيحدث تغير في الإنتروبي قدره $(- 100\ K)/(- 100\ J) = 1\ J\ K^{-1}$. ولو أعطيت نفس هذه الحرارة لنظام درجة حرارته 200 K – ، عندئذ سيحدث نتيجة لذلك نقص في الإنتروبي، ومقدار هذا النقص هو $(+ 100\ K)/(- 200\ J) = - 0.5\ J\ K^{-1}$. ولذلك، فالتغير الإجمالي لإنتروبي النظامين سيكون $0.5\ J\ K^{-1}$ + وانتقال الحرارة من

النظام الذي درجة حرارته 100 K - (درجة الحرارة الأعلى) إلى النظام الذي درجة حرارته 200 K - (درجة الحرارة الأقل) هو انتقال تلقائي.

ما زالت كفاءة الآلة الحرارية، والتي هي نتاج مباشر للقانون الثاني، تُعرّف حسب معادلة كارنوت التي وردت في الفصل الثالث[1]. ولكن إذا كانت درجة حرارة المستودع البارد سالبة، فكفاءة الآلة يمكن أن تكون أكبر من 1. فعلى سبيل المثال، إذا كانت درجة حرارة المستودع الحار 300 K والمصرف البارد 200 K - ، عندئذٍ سنجد أن الكفاءة تساوي 1.67: أي يمكن لنا أن نتوقع الحصول على شغل من المحرك يفوق الحرارة التي أمددنا بها المصدر الحار. هذه الزيادة في الطاقة جاءت في الحقيقة من المصرف البارد، والسبب، كما رأينا، هو أن أخذ حرارة من مصدرٍ درجة حرارته سالبة يزيد من إنتروبي هذا المصدر[1]. ويَعنيُ من المعاني، فإنه كلما تهاوت مكونات العينة، أي السكان، عائدة إلى التساوي، فإن الطاقة المحررة تساهم في الشغل الذي تنتجه الآلة.

وإذا ما كان كلٌ من مصدر حرارة الآلة الحرارية، ومصرفها عند درجة حرارة سالبة، فإن الكفاءة ستكون أقل من 1، والشغل المنجز هو تحويل الطاقة المأخوذة كحرارة من المصرف الأقل سالبية "الأسخن".

---

[1] [illegible] : $\varepsilon = 1 - T_{cold}/T_{hot}$

[1] [illegible] (200 K) [illegible] (200 K/300 K) [illegible]

(work done)/(heat absorbed from the heat source)

$(q + q')/q = 1 + (200K/300K) = 1.67$

يحتاج القانون الثالث إلى تعديل طفيف وذلك على ضوء الانقطاع (عدم الاستمرارية discontinuity) في الخواص الحرارية أثناء العبور خلال 0 = T. فعلى الجانب "الطبيعي" من الصفر، وعلى الجانب الآخر منه، يجب علينا تغيير القانون ليصبح لهما وعلى التوالي كما يلي:

يستحيل تبريد أي نظام إلى الصفر عبر عدد محدود من الدورات،

ويستحيل تسخين أي نظام إلى الصفر عبر عدد محدود من الدورات.

وهو ما أشك في أن يتمنى محاولته أحد منا!

الخاتمة

نحن الآن في نهاية رحلتنا. لقد رأينا أن علم الثيرموديناميك، وهو علم دراسة تحولات الطاقة، موضوع عظيم الاتساع، وعليه ينبني العديد من المفاهيم الأكثر شيوعاً في حياتنا، وعلى ضوئه يتم تفسيرها وتوضيحها، مثل درجة الحرارة والطاقة. كما رأينا أنه انبثق من أفكار عن قياسات خواص مواد عينية ومحسوسة bulk sambles، وأن التفسير الجزيئي لمفاهيمه يثري فهمنا لها.

يقدم كل قانون من الثلاثة قوانين الأولى خاصية ثيرموديناميكية ينبني عليها صرح علم الثيرموديناميك. فمفهوم درجة الحرارة يقدمه لنا القانون الصفري، ومفهوم الطاقة الداخلية يقدمه لنا القانون الأول، ومفهوم الإنتروبي يقدمه لنا القانون الثاني. يضع القانون الأول حدوداً للتغيرات الممكنة في الكون: إنها فقط تلك التي تحفظ الطاقة. ويبيّن القانون الثاني أياً من هذه التغيرات يكون تلقائياً، أي لديه الميل للحدوث دون أن يحتاج إلى شغل منا يجبره على ذلك. ويضع القانون الثالث كلاً من الصياغات الجزيئية والتجريبية لعلم الثيرموديناميك في بوتقة واحدة، ويجعلهما بحالة توافق، إنه يوحد فيما بين النهرين.

ما خشيت التطرق إليه يقع في نطاقين ينبعان من مجالات ونظائر ثيرموديناميكية. فلم أتطرق لعالم الثيرموديناميك غير المتوازن (أي عند غير حالة التوازن) الذي ما زال

عالم غير آمن، حيث تمت محاولات لاشتقاق قوانين خاصة بالسرعة التي تُنتج بها عمليةٌ ما قدراً من الإنتروبي جرّاء حدوثها. كما لم أتطرق إلى المماثلات أو النظائر الخارقة للعادة وغير المفهومة في مجال نظرية المعلومات، حيث تكون محتويات الرسالة لصيقة بالتعريف الإحصائي للإنتروبي. ولم أتعرض أيضاً لظاهر أخرى يعدّها آخرون مركزيةً لفهم أعمق للثيرموديناميك، مثل أن قوانينه، وبالذات الثاني، هي إحصائية بطبعها وبذلك أعترف بالاخفاقات الطفيفة حينما تنقلب الجزيئات نحو ترتيبات مفاجئة.

ما صبوت إلى تغطيته هو لُبّ المفاهيم، تلك المفاهيم التي انبثقت الآلة البخارية عنها، ولكن امتدت لتطوّق إنكشاف فكرة ما. حقيقةً إن هذه الحفنة الضئيلة من القوانين تسيّر الكون، وتلامس وتضيء كل شيء نعرفه.

قراءات إضافية

إذا كنت ترغب في المضي أكثر في أي من الموضوعات التي تطرقنا إليها فإليك، بعضاً من المقترحات.

- كتبتُ عن حفظ الطاقة وعن مفهوم الإنتروبي بمستوى مقارب لما هو هنا ولكن بمنظور كمي أقل وكان ذلك في كتابي:

Galileo's Fingers: The Ten Great Ideas of Science (Oxford University Press, 2003).

كما حاولت عرض مفاهيم القانون الثاني ومضامينه، بطريقة أغلب ما تكون تصويرية عبر اختراع كون صغير جداً نرى فيه كل ذرة من الذرات، وكان ذلك في كتابي:

The Second Law: (W. H. Freeman & Co., 1997).

وتوجد تفسيرات أكثر جديّة في كتبي المختلفة. وبترتيب حسب التعقيد في هذه الكتب هي:

1. *Chemical Principles: The Quest for Insight* (with Loretta Jones, W. H. Freeman & Co., 2008).
2. *Elements of Physical Chemistry:* (with Jolio de Paula, Oxford University Press and W. H. Freeman & Co., 2006).
3. *Physical Chemistry:* (with Jolio de Paula, Oxford University Press, 2006).

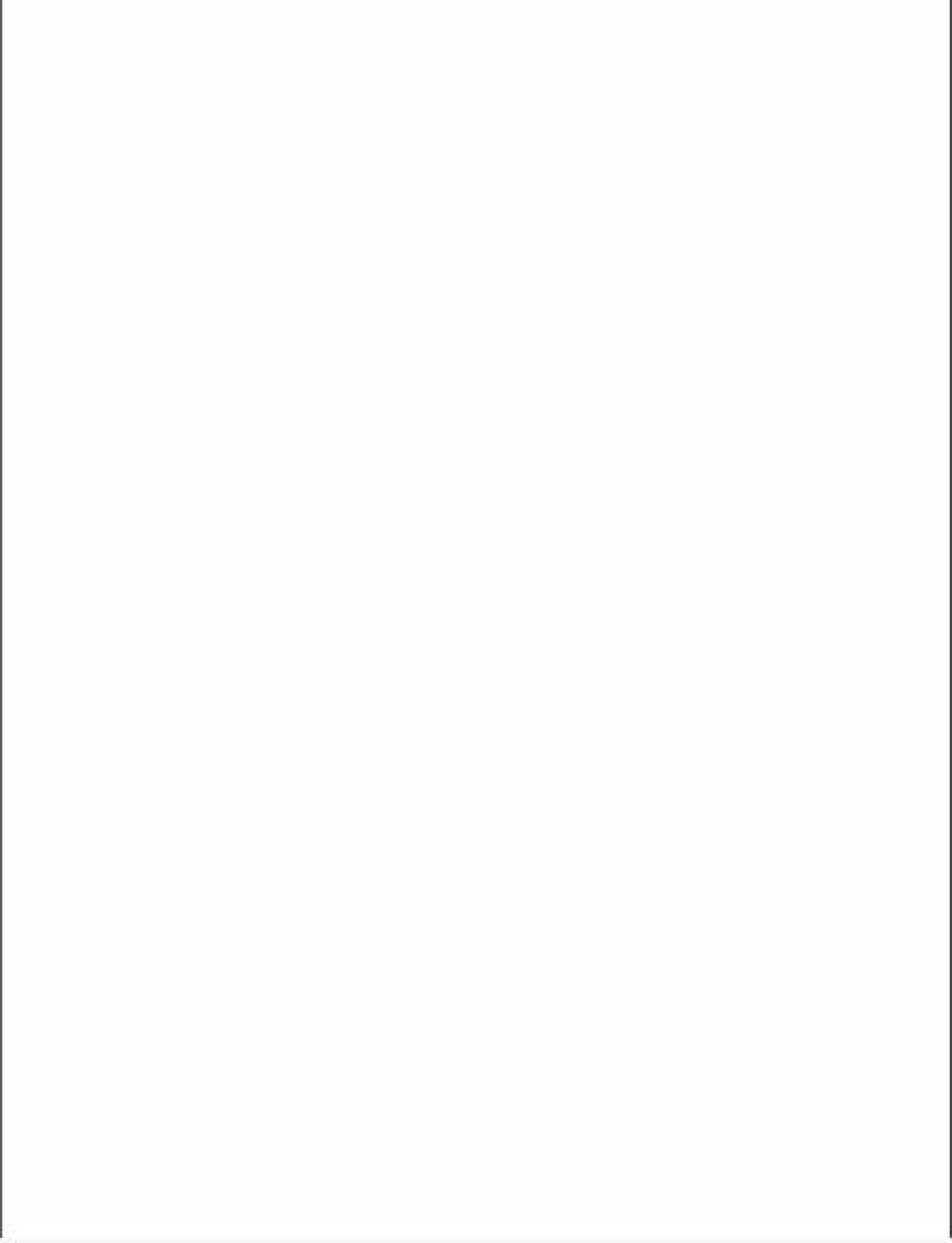
- وبالطبع فقد كتب آخرون حول هذه القوانين ببراعة. ويمكنني أن أدلك إلى أكثر الأعمال موثوقية وهي:

1. *The Theory* Thermodynamics, by J. R. Waldram (Cambridge University Press, 1985).
2. *Applications of Thermodynamics,* by B. D. Wood (Addison-Wisley, 1992).

3. *Entropy Analysis*, by N. C. Craig (VCH, 1992).
4. *Entropy in Relation to Incomplete Knowledge*, by K. G. Denbigh and J. s. Denbigh (Cambridge University Press, 1985).

Statistical Mechanics: A concise Introduction for Chemistry, by B. Widom (Cambridge University Press, 2002).

فهرس الرموز والوحدات



كشاف الموضوعات

أ

ث

ج

خ

د

ك

ل

م

